



Relations entre les propriétés optiques de la matière organique dissoute colorée et le carbone organique dissous dans des eaux côtières aux caractéristiques contrastées

François-Pierre Danhiez

► To cite this version:

François-Pierre Danhiez. Relations entre les propriétés optiques de la matière organique dissoute colorée et le carbone organique dissous dans des eaux côtières aux caractéristiques contrastées. Biochimie [q-bio.BM]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. Français. NNT : 2015DUNK0395 . tel-01333545

HAL Id: tel-01333545

<https://theses.hal.science/tel-01333545>

Submitted on 17 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU LITTORAL COTE D'OPALE

SPECIALITE : OCEANOLOGIE BIOLOGIQUE

par

François-Pierre DANHIEZ

**Relations entre les propriétés optiques de la matière
organique dissoute colorée et le carbone organique dissous
dans des eaux côtières aux caractéristiques contrastées**

Soutenue le 18 décembre 2015

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Emma Rochelle-Newall	Directeur de recherche IRD, iEES, Univ. Pierre et Marie Curie
Richard Sempéré	Directeur de recherche CNRS, MIO, Univ. Aix-Marseille II

Examineurs :

Bruno Charrière	Ingénieur de recherche CNRS, CEFREM, Univ. Perpignan
Felipe Artigas	Maitre de conférences, LOG, Univ. Littoral-Côte d'Opale

Directeurs de thèse :

Hubert Loisel	Professeur, LOG-STI, Univ. Littoral-Côte d'Opale
Vincent Vantrepotte	Chargé de recherche CNRS, CNRS Guyane

REMERCIEMENTS

Ce travail a été rendu possible grâce à la participation de nombreuses personnes à qui je tiens à adresser mes remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr Vincent Vantrepotte qui m'a accordé sa confiance et m'a permis de réaliser de ce travail de thèse. Je le remercie pour ses nombreux conseils avisés, sa participation active aux échantillonnages, ses encouragements, sa bonne humeur et son soutien qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Grâce à sa forte implication qu'il a su me donner malgré la distance qui nous a séparé ou dans l'urgence, il a su me maintenir motivé, curieux et m'apporter les connaissances et le regard nécessaire à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier également Mr Hubert Loisel d'avoir accepté de diriger cette thèse. Merci à lui pour son implication dans ce travail, ses conseils et ses corrections.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude, à Mme Emma Rochelle-Newall et à Mr Richard Sempéré d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs. Je les remercie aussi de m'avoir fourni avec la participation de Mr Bruno Charrière des données récoltées au cours de leurs travaux. Ces données ont donné plus de relief à ce travail. Un grand merci de nouveau à Mme Emma Rochelle-Newall et à Mr Bruno Charrière pour leur participation à mon comité de thèse au cours duquel, ils ont su me conseiller et m'orienter sur mes travaux.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Mr Felipe Artigas pour sa participation au jury de cette thèse mais aussi de m'avoir intégré à ses travaux et ses programmes de recherche. Grâce à sa participation active notamment dans le cadre des suivis de terrain en Manche, il m'a été rendu possible d'acquérir avec sa participation un grand nombre de données pour ce site. Merci également pour les nombreux conseils qu'il m'a donné au cours de mes travaux.

Mes remerciements s'adressent également aux personnels techniques du laboratoire qui ont joué un rôle majeur dans ces travaux. Merci à Mr Xavier Mériaux et à Mr Arnaud Cauvin pour leur participation sur le terrain ainsi que pour leur aide précieuse sur les aspects techniques de ce travail. Merci également, à Natacha Guiselin et à Morgane Didry pour les diverses analyses cytométriques réalisées.

Je tiens également à remercier Vincent Cornille pour sa participation à ce travail, pour sa bonne humeur constante, c'est un réel plaisir de travailler en ta compagnie Vincent.

Je tiens aussi à remercier les stagiaires qui m'ont apporté leur aide, Emeline Lebourg, Tiffany Lascaud. Merci à elles pour leur travail de qualité ainsi que pour leur rigueur dans le travail. Un merci particulier à Emeline, qui m'a permis de faire face à l'énorme charge de travail qu'ont représenté les mesures expérimentales, pour sa bonne humeur et le soin apporté au travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel de "l'ex MREN, au nom encore indéterminé" pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur.

Merci également à l'équipage du Sepia II pour leur aide, leur bonne humeur et ce quel que soit la météo.

Mes remerciements vont aussi à mes compagnons de galère, pour tous ces bons moments et votre aide dans les moins bons. Merci à vous, Fabien, Alice (ma conscience), Tiphaine (Bernard Pivot 2.0), Simon (l'enfant de la garrigue), Anne-Hélène, William, Maxime (dit Lulu), ainsi qu'à tous ceux partis trop tôt.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la participation financière du CNES, notamment au travers du projet TOSCA MODOC.

Table des matières

Chapitre 1: Introduction générale, contexte et objectifs de thèse.....	1
Introduction générale	3
1. Implication du DOC dans les bilans de carbone	6
2. La matière organique dissoute colorée (CDOM).....	7
2.1. Définition et généralités	7
2.2. Les sources de CDOM	9
2.3. Les puits de CDOM.....	12
2.4. Propriétés optiques de la CDOM.....	13
2.4.1. Absorption de la CDOM.....	13
2.4.2. Pente spectrale de la CDOM.....	15
2.4.3. Fluorescence de la CDOM.....	16
2.5. Acquisition des propriétés optiques de la CDOM.....	19
2.6. Relations entre propriétés optiques de la CDOM et le DOC	21
2.7. Intérêts de la signature spectrale de la CDOM dans le domaine UV pour l'estimation des concentrations en DOC.....	23
3. Cadre et objectifs de thèse.....	25
 Chapitre 2: Matériels et méthodes	 29
1. Mesures <i>in situ</i>	31
1.1. Zones ateliers.....	32
1.1.1. La Manche.....	32
1.1.1.1. Généralités	32
1.1.1.2. Stratégie d'échantillonnage.....	33
1.1.2. La Guyane française.....	34
1.1.2.1. Généralités	34
1.1.2.2. Stratégie d'échantillonnage.....	35
1.1.2.3. Campagnes à méso-échelle.....	35
1.1.2.4. Radiales.....	36
1.1.3. Le Vietnam.....	37
1.1.3.1. Généralités	37
1.1.3.2. Stratégie d'échantillonnage.....	38
1.1.4. Synthèse des acquisitions de données	39
1.2. Données externes.....	40
1.2.1. La côte Est américaine (base de données SeaBASS).....	40
1.2.2. Le Delta du Rhône.....	42
1.2.3. La Baie de Marseille (SUNMEX).....	43
1.2.4. La Nouvelle Calédonie.....	44
2. Mesures en milieu contrôlé.....	46
3.1. Objectifs et problématique	46

3.2. Dispositif expérimental.....	47
3. Mesures des paramètres biogéochimiques.....	49
3.1. La matière organique dissoute.....	49
3.1.1. Préparation du matériel.....	49
3.1.2. Le carbone organique dissous (DOC)	50
3.1.2.1. Prélèvement.....	50
3.1.2.2. Méthodologie de l'analyse.....	50
3.1.2.3. Tests méthodologiques.....	53
3.1.3 Absorption de la matière organique dissoute colorée.....	55
3.1.3.1. Prélèvement.....	55
3.1.3.2. Méthodologie de l'analyse.....	56
3.1.3.3. Test méthodologiques.....	58
4. Paramètres ancillaires.....	60
4.1. Données hydrologiques.....	60
4.2. Mesures optiques.....	60
4.2.1. Mesure de la réflectance marine.....	60
4.2.2. Le coefficient diffus d'atténuation.....	60
4.2.3. Fluorescence <i>in situ</i> de la CDOM et de la chlorophylle <i>a</i>	61
4.3. Détermination de la concentration en chlorophylle <i>a</i>	61
4.4. Abondance phytoplanctonique par cytométrie en flux.....	63
4.5. Abondance du phytoplancton par fluorescence spectrale.....	63
4.6. Abondance des bactéries hétérotrophes.....	63
4.7. Mesure de la concentration en sels nutritifs.....	63

Chapitre 3: Dynamique de la CDOM et du DOC dans les sites ateliers65

1. Dynamique de la MOD dans les eaux côtières de la Manche orientale.....	68
1.1. Variabilité spatio-temporelle.....	68
1.2. Relations entre les propriétés optiques de la CDOM et les concentrations en DOC1.....	78
1.3. Synthèse.....	79
2. Dynamique de la MOD dans les eaux côtières de Guyane française.....	83
2.1. Variabilité spatio-temporelle de la MOD le long d'une radiale côte-large.....	79
2.2. Diagrammes de mélange de la CDOM et du DOC.....	88
2.3. Relations entre DOC et propriétés optiques de la CDOM.....	91
2.4. Synthèse.....	92
3. Dynamique de la MOD dans les eaux côtières du Vietnam.....	96
3.1. Diagrammes de mélange de la CDOM et du DOC.....	96
3.2. Relations entre DOC et propriétés optiques de la CDOM.....	99
3.3. Synthèse.....	99
4. Synthèse générale.....	101

Chapitre 4: Relations entre matière organique dissoute colorée (CDOM) et carbone organique dissous (DOC) dans des eaux côtières contrastées : implication pour l'estimation du DOC depuis la télédétection spatiale107

Abstract.....	113
1. Introduction	114
2. Materials and methods.....	114
2.1. Development data set.....	114
2.1.1. Sampling strategy.....	114
2.1.2. CDOM absorption.....	118
2.1.3. DOC concentration.....	119
2.1.4. Ancillary data.....	120
2.2. Validation data set.....	120
2.3. Statistics.....	121
3. Results and discussion.....	121
3.1. CDOM optical properties and DOC content variability.....	121
3.2. Regional CDOM-DOC relationships.....	125
3.3. Generalized parameterizations.....	127
3.3.1. $S_{275-295}$ based approach.....	127
3.3.2. $a_{\text{cdom}}(412)$ base approach.....	130
3.3.3. Relative performance of regional and generalized approaches	131
3.4. Implication for remote sensing	137
4. Conclusions.....	143
5. Mise à jour.....	146
5.1. Approche base sur $S_{275-295}$	146
5.2. Approche base sur $a_{\text{cdom}}(412)$	148
5.3. Performance des approches généralisées.....	149
5.4. Nouvelles formulations.....	151

Chapitre 5: Caractérisation optique d'une production autochtone de matière organique dissoute associée à un bloom phytoplanctonique. Implication pour les estimations des concentrations en DOC depuis la CDOM107

Abstract.....	158
1. Introduction	158
2. Material and methods.....	160
2.1. Experimental protocol.....	160
2.2. CDOM absorption measurements	161
2.3. Determination of DOC1	162
2.4. Chl <i>a</i> concentrations and phytoplankton abundance.....	163
2.5. Heterotrophic bacteria abundance.....	164
2.6. Ancillary parameters.....	164
2.7. In situ data.....	164

2.8. Statistics1. Introduction.....	165
3. Results and Discussion.....	166
3.1. Phytoplankton, Chl <i>a</i> , CDOM and DOC dynamics.....	166
3.2. CDOM spectral shape modification.....	172
3.3. <i>In situ</i> data	177
3.4. Implication for DOC estimation from CDOM.....	179
4. Conclusion.....	184
Chapitre 6: Conclusions et perspectives	187
1. Conclusions.....	189
2. Perspectives.....	193
Références bibliographiques.....	197
Liste des figures.....	215
Liste des Tableaux.....	227
Annexes.....	231

Chapitre 1

Introduction générale, contexte et objectifs de thèse

Introduction générale

Le stock de carbone océanique contient différentes formes de composés carbonés comprenant le carbone inorganique dissous (DIC ; CO_2 , bicarbonate, carbonate), le carbone inorganique particulaire (PIC ; carbonate de calcium des coquilles des organismes), le carbone organique particulaire (POC ; composé d'organismes vivants et morts) et du carbone organique dissous (DOC). Au travers des processus de photosynthèse des végétaux terrestres et des algues des milieux aquatiques, le dioxyde de carbone est converti de sa forme inorganique gazeuse (CO_2) en molécules organique (glucides, protéines, acides gras, ...). Ce carbone organique représente moins de 2% du carbone océanique total et se trouve dans les océans essentiellement sous forme dissoute (80–90 %, Bates et Hansell, 1999). La fraction dissoute est théoriquement définie comme étant formée de composés dont la taille est inférieure à $0.2 \mu\text{m}$ (**Figure 1.1**). Dans l'océan ouvert, au sein de la zone euphotique, la majorité du DOC est d'origine marine. Il provient principalement de différents processus liés à l'activité biologique des organismes photosynthétiques tels que des processus d'excrétion ou d'exsudation (Myklestad, 2000), mais aussi de l'excrétion des bactéries et du zooplancton, de la lyse virale, ou encore de la dégradation de la biomasse phytoplanctonique par broutage (Sharp, 1977 ; Mykelstad, 2000 ; Lampert, 1978 ; Nagata, 2000).

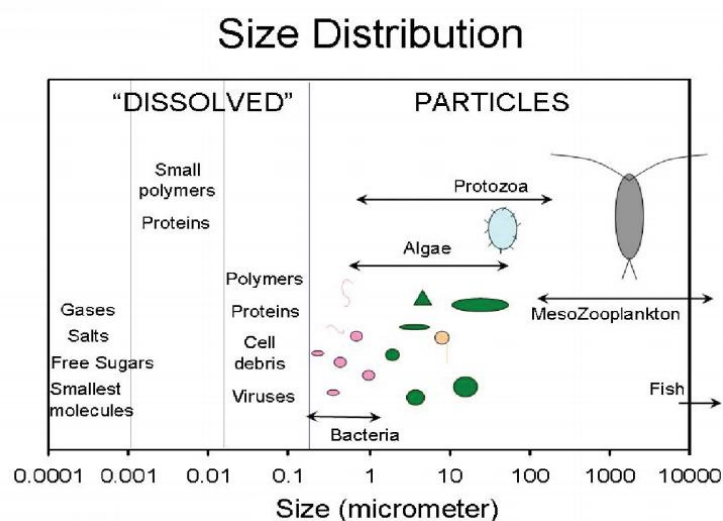


Figure 1.1. Distribution schématique des matériaux particulaire et dissous en milieu océanique (source : Antonio Mannino, *Rising Tides*, www.nasa.gov).

L'étude des processus sources et des puits de DOC océanique est fondamentale à la compréhension du cycle du carbone. Les zones côtières sont un acteur majeur du cycle de cet élément. En effet, elles sont le lieu de larges flux de carbone liés à une haute productivité et à un important export de carbone continental associés à un fort potentiel de séquestration. En effet, bien qu'elles représentent 7 à 10 % de la surface océanique, ces zones participent à environ 20 % de la production primaire océanique (Jahnke, 2008). La forte représentativité du DOC au sein du réservoir organique de carbone de ces milieux (Bates et Hansell, 1999) en fait donc un des plus grands stocks de carbone organique de la planète (Hedges, 2002) estimé à 700 GtC (**Figure 1.2**, Laruelle et al., 2010).

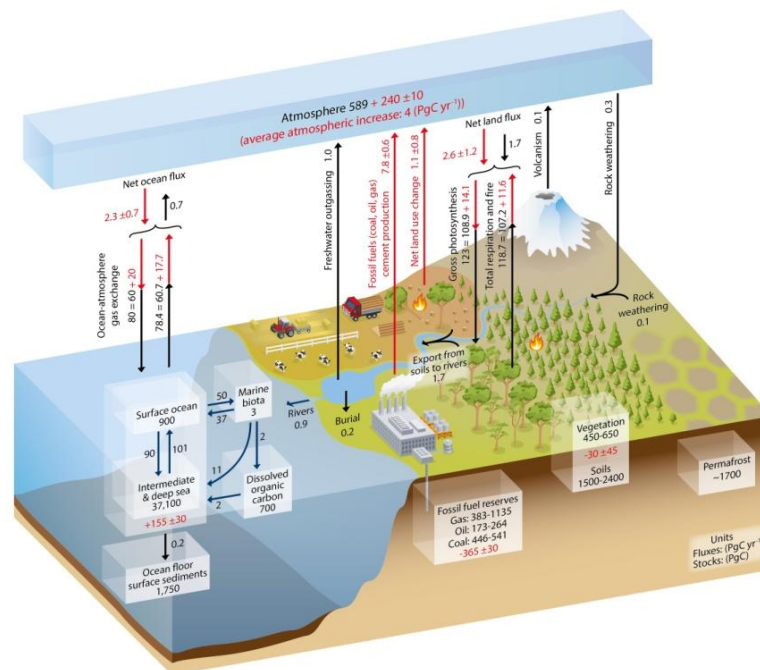


Figure 1.2. Cycle global du carbone, les réservoirs sont présente en GtC et les flux en GtC.an-1, les naturelles sont représentées en noir et les anthropogéniques en rouge (IPCC, 2007).

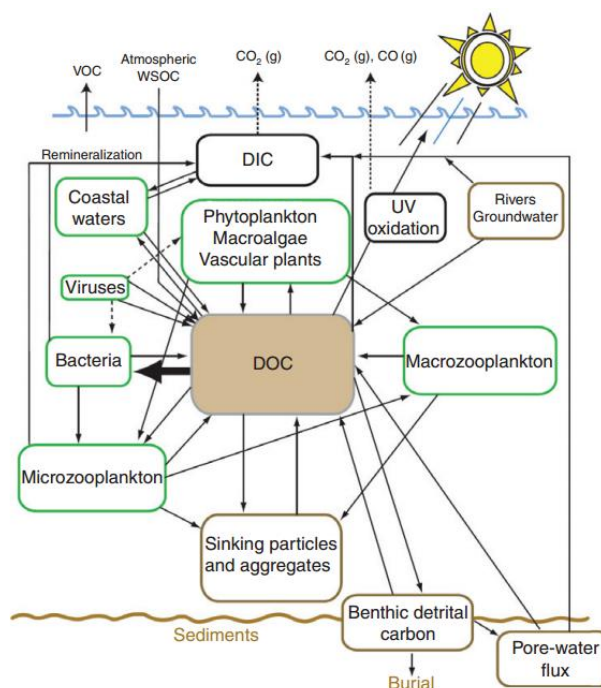


Figure 1.3. Processus sources, puits et de transformation du DOC dans les eaux côtières. WSOC, carbone organique hydrosoluble; VOC, carbone organique volatile (Bianchi, 2007).

Toutefois, le carbone organique dissous est toujours le compartiment le moins bien renseigné, la variabilité des nombreux processus agissant sur ce compartiment en faisant par ailleurs un réservoir excessivement dynamique. Dans l'océan côtier, les apports fluviaux peuvent représenter une très importante source de carbone organique dissous venant contribuer de manière significative au stock de DOC de ces milieux (Opsahl et Benner, 1997) avec un export de DOC par les fleuves estimé à 0.3 Pg par an (Sabine et al., 2004). Cette particularité fait des eaux côtières des lieux de forte diversité dans la dynamique du DOC. Cette diversité est déterminée par la variabilité dans l'intensité des nombreux processus sources (production primaire in situ, apports fluviaux, excrétion...) et puits (photo-dégradation, dégradation bactérienne, floculation...) (**Figure 1.3**) régissant le stock de DOC. De plus, la nature et l'origine de ce carbone organique influe sur sa sensibilité aux processus de dégradation. Ainsi, le DOC d'origine terrigène est fortement réfractaire à la dégradation bactérienne et sa dégradation est presque exclusivement (90%) opérée par le rayonnement solaire qui la minéralise directement ou qui la fractionne la rendant bio-disponible à la dégradation bactérienne (**Figure 1.4**, Blair et Aller, 2012).

A l'inverse une grande partie du DOC (50-90 %) issu d'une production marine est rapidement dégradé et reminéralisé par l'activité bactérienne. Ces variations résultent de celles des forçages environnementaux et sont donc modulées de manière régionale et saisonnière.

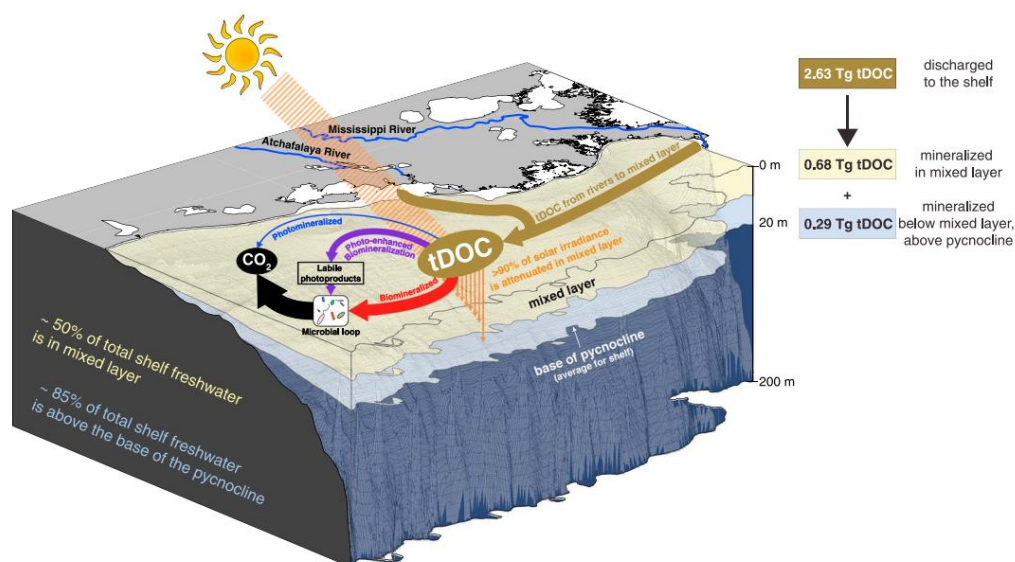


Figure 1.4. Schématisation des voies de dégradation du DOC terrigène (tDOC), cas concret des côtes de la Louisiane. Dans la couche de surface la minéralisation de ce tDOC est opérée en synergie par l'effet des radiations solaires et de l'activité bactérienne. Les processus photochimiques sont significatifs dans la couche de mélange où 80 à 90 % des rayonnements photo-chimiquement actifs ($\lambda = 290-490$ nm) sont atténués. Sous la couche de mélange, la minéralisation est uniquement opérée par la dégradation bactérienne. (Fichot et Benner, 2014).

1. Implication du DOC dans les bilans de carbone

A cause de leur haut degré d'hétérogénéité et du manque actuel de données, une importante incertitude réside encore sur les stocks et flux de carbone agissant dans les zones côtières (Bauer et al., 2013) ce qui limite notre compréhension du rôle de ces écosystèmes dans le cycle global du carbone (e.g. JGOFS : Joint Global Ocean Flux Study, LOICZ : Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone). En effet les méthodes actuelles d'évaluation ne permettent pas d'intégrer le caractère hautement dynamique des flux de carbone dans ces milieux. Les études actuellement disponibles consistent le plus souvent en la réalisation de bilans à ces échelles locales, ces

dernières données acquises ponctuellement étant ensuite extrapolées à l'échelle de l'océan côtier ce qui entraîne donc potentiellement un fort degré d'incertitude. Ce haut degré d'incertitude génère donc également un frein à la modélisation du cycle du carbone et à la compréhension du rôle source ou puits de carbone de ces écosystèmes côtiers dans les bilans globaux de carbone (Gattuso et al., 1998 ; Bauer et al., 2013). Ce manque d'informations sur les contenus en DOC dans l'océan côtier peut être principalement lié à la difficulté d'acquisition des mesures de ce paramètre qui réside sur des échantillonnages discrets dont l'analyse nécessite un lourd investissement en matériel et en temps. Il est donc de grand intérêt pour la communauté scientifique de disposer d'une méthodologie offrant la possibilité d'évaluer les concentrations en DOC ($[\text{DOC}]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$) de manière moins onéreuse et offrant une rapidité d'acquisition permettant de tenir compte du caractère très dynamique de ce compartiment. Ce manque de vision synoptique de la participation du DOC au stock et flux de carbone dans les systèmes côtiers représente donc un challenge majeur à l'heure actuelle. Toutefois, une fraction de la MOD possède une coloration liée à son absorption de la lumière dans certaines parties du spectre visible. Cette fraction appelée matière organique dissoute colorée (CDOM) représente un outil potentiel d'évaluation des concentrations en DOC pouvant mener à une amélioration notable de la couverture spatiale ou temporelle actuelle de la distribution des contenus en DOC dans l'océan côtier.

2. La matière organique dissoute colorée (CDOM)

2.1. Définition et généralités

La matière organique dissoute colorée (CDOM) correspond à un mélange complexe de composés chimiques de nature variée issus de la dégradation des organismes terrestres et marins. Ses fortes propriétés d'absorption notamment dans les radiations UV, bleues et vertes liées à sa forte teneur en substances humiques lui ont valu d'être connue sous les termes de "gelbstoff" (Kalle, 1937, 1949) ou de "substances jaunes" (Shiffrin, 1988). En effet, lorsqu'elle est présente dans de fortes concentrations elle confère aux eaux une couleur marron-jaunâtre caractéristique.

Dans les milieux côtiers, la CDOM dérive principalement des apports fluviaux charriant les matériaux organiques issus du lessivage des sols dans les bassins versants associés. Ces zones sont caractérisées par des concentrations plus fortes en CDOM et présentent une hétérogénéité et une dynamique beaucoup plus importante que l'océan ouvert. Dans les systèmes côtiers, on estime que 70 % du DOC est coloré contre 20 % environ en océan ouvert (Laane, 1982). En addition de ces apports fluviaux, la CDOM est également produite *in situ*. Elle résulte dans ce cas en partie de l'action de dégradation bactérienne sur les molécules organiques émises dans le milieu par les organismes photosynthétiques ou sur les matières détritiques (Coble et al., 1998 ; Nelson et al., 1998 ; Steinberg et al., 2000).

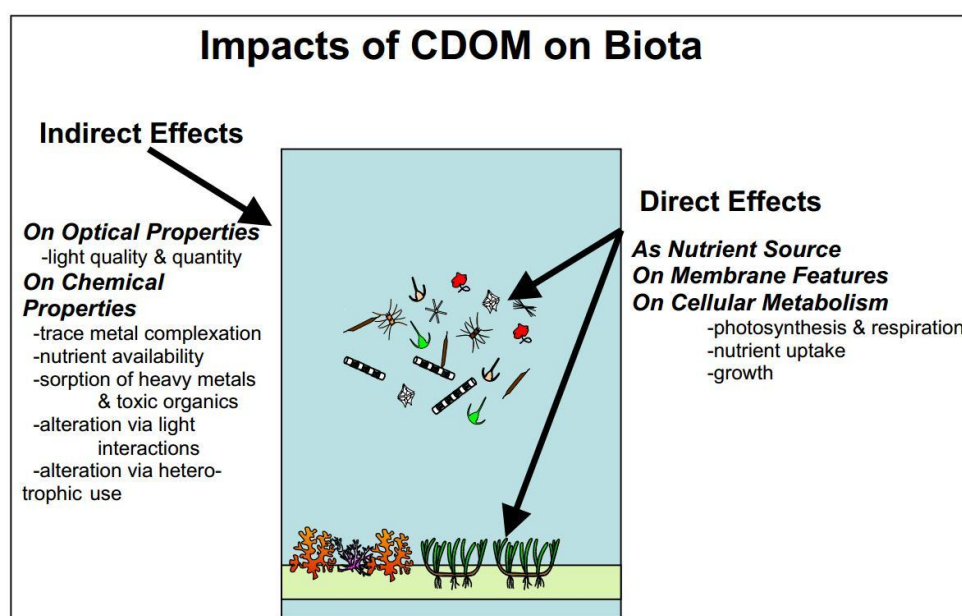


Figure 1.5. Schématisation des effets directs et indirects de la CDOM sur les écosystèmes (Source: C. Heil, Scholar commons, University of South Florida).

La CDOM peut également influencer de manière directe ou indirecte le fonctionnement des écosystèmes (**Figure 1.5**). Dans un premier temps, en lien avec ses propriétés d'absorption, elle va modifier la qualité et la quantité du rayonnement lumineux. D'une part elle va agir comme un film protecteur contre le rayonnement UV les protégeant ainsi d'effets délétères liés à ceux-ci (Vernet et Whitehead, 1996).

Elle peut dans certains cas également modifier la disponibilité de certains rayonnements pour les pigments photosynthétiques des producteurs primaires. Cette modification de la disponibilité de ces rayonnements et donc la potentielle réduction de l'énergie lumineuse arrivant au sein de l'écosystème peut engendrer une diminution de la production primaire (Vodacek et al., 1995 ; Arrigo et Brown, 1996 ; DeGrandpre et al., 1996 ; Häder, 2003). La CDOM va également être dégradée par l'action du rayonnement solaire (Kieber et Mopper, 1987) amenant à la libération de composés organiques assimilables par le phytoplancton et les bactéries (**Figure 1.5**, Miller et Moran 1997). La CDOM intervient également dans la capture des métaux traces et les hydrocarbures poly-aromatiques et peut ainsi diminuer leur toxicité pour les organismes (**Figure 1.5**, Coble et al., 2004).

Etant donné que dans les eaux côtières les apports fluviaux représentent la source principale de CDOM, une corrélation inverse entre la concentration en CDOM et la salinité est souvent observée (Blough et Del Vecchio, 2002) dans ces milieux. Cette propriété en fait un très bon traceur des masses d'eau saumâtres fournissant un outil utile à la caractérisation du mélange des masses d'eau au niveau des panaches estuariens, à l'identification de processus physiques de circulation océanique (Hoge et Lyon, 2005) ou à la prévention des risques de pollution (Clark et al., 2007).

2.2. Les sources de CDOM

La CDOM d'origine terrigène est caractérisée par une forte teneur en substances humiques (acides humiques et fulviques) et un haut degré d'aromaticité lui conférant un haut poids moléculaire (**Figure 1.6**, Helms et al., 2008). Cette composition chimique particulière confère à la CDOM terrigène de fortes propriétés d'absorption de la lumière. Au sein des zones côtières les sources de CDOM sont multiples mais toutefois les apports fluviaux sont reconnus pour être la source prédominante de CDOM (**Figure 1.7**). De ce fait d'importantes quantités de CDOM

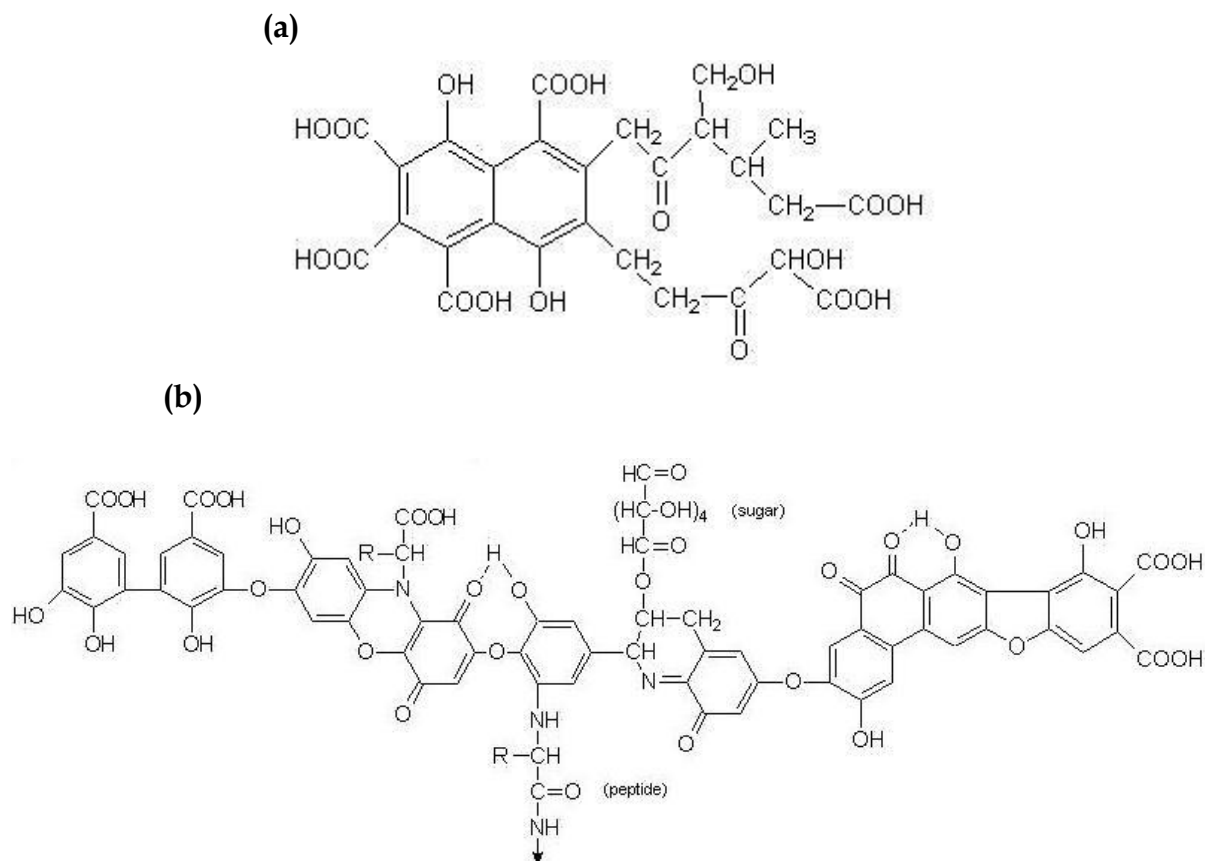


Figure 1.6. Structures théoriques des acides fulviques (a) (d'après Buffle, 1988) et des acides humiques (b) (d'après Stevenson, 1982).

hautement colorée sont introduites dans le milieu côtier. Ainsi, il est fréquemment observé dans ces régions côtières une corrélation inverse entre l'absorption de la CDOM et la salinité (Blough et Del Vecchio, 2002). Une manière de caractériser le mélange entre les eaux douces et les eaux marines est d'établir des courbes de mélange (Figure 1.8). Celles-ci permettent de visualiser le mélange entre ces eaux et renseignent sur l'existence de processus sources qui s'ajoutent à ces apports (Figure 1.8 b) ou puits qui modulent la quantité de CDOM (Figure 1.8 c) le long de son gradient de dilution. On distingue donc 2 grands types de courbes de mélange : (i) le type conservatif, lorsque les apports de CDOM terrigènes représentent la plus grande part de la CDOM présente dans le milieu. Cela se traduit par une distribution linéaire de l'absorption de la CDOM le long du gradient de salinité (Figure 1.8 a) ; (ii) le type non conservatif correspondant à l'intervention d'un ou plusieurs processus source et puits modifiant la linéarité de ce mélange (Figure 1.8 b, c). La courbe (b)

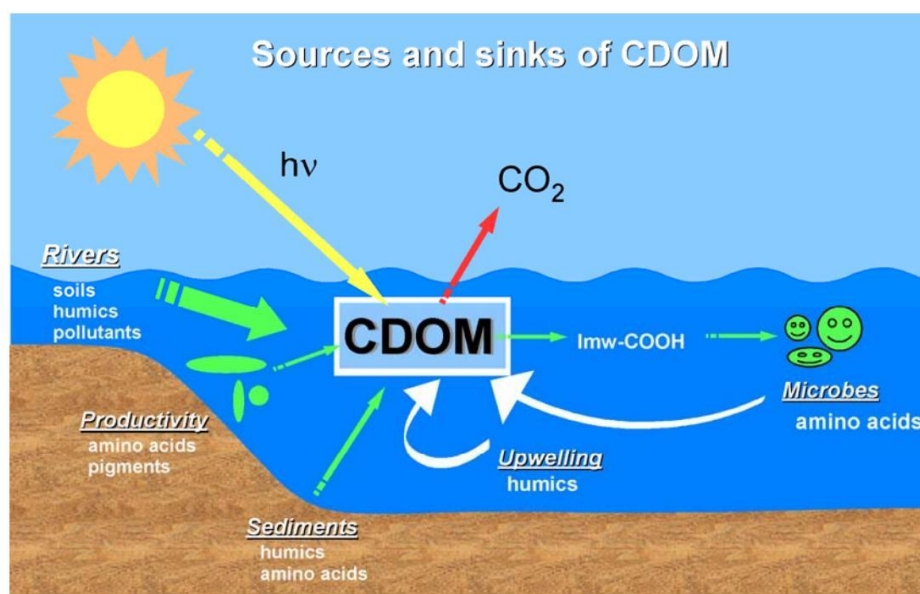


Figure 1.7. Schématisation des différents processus sources et puits agissant sur la CDOM marine. (Coble, 2007).

correspond à une participation significative d'un processus source additionnel de CDOM au cours du mélange des masses d'eau. À l'inverse, les processus puits tendent à diminuer les concentrations en CDOM observées le long du gradient de salinité (**Figure 1.7 c**) par rapport à celles attendues en fonction d'un mélange homogène. De manière saisonnière ou régionale, une diminution de l'influence des apports fluviaux de CDOM au milieu marin peut intervenir. Ces cas correspondent soit à une diminution du débit des fleuves soit à une forte augmentation de la production autochtone de CDOM modulant la dominance des apports terrigènes. Cette production de CDOM autochtone est issue essentiellement de la participation de plusieurs échelons trophiques à la dégradation des exsudats ou de la biomasse phytoplanctonique (Bricaud et al., 1981 ; Nelson et al., 1998 ; Rochelle-Newall et Fisher, 2002a ; Steinberg et al., 2004 ; Romera-Castillo et al., 2010). De manière moins significative, les sédiments et les eaux usées peuvent représenter également une source de CDOM (Mayer, 1999 ; Yamashita et Tanoue, 2003 ; Clark et al., 2007 ; Romera-Castillo et al., 2010).

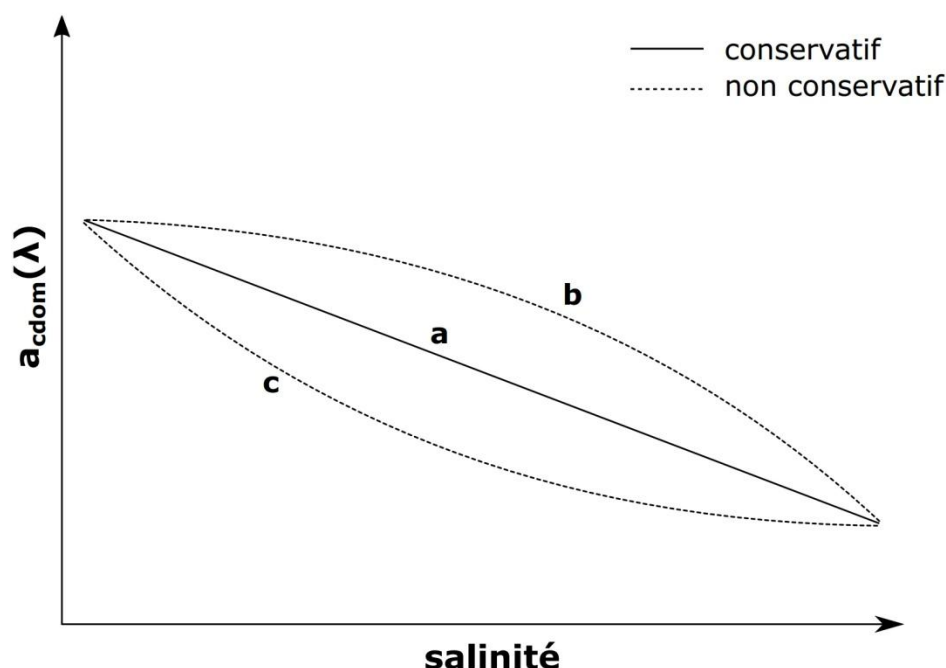


Figure 1.8. Diagrammes de mélange potentiellement observés en milieu estuarien. Lorsqu'il est linéaire il est appelé conservatif, sinon il est non conservatif, traduisant une participation de processus sources et puits au cours du mélange des masses d'eau.

2.3. Les puits de CDOM

Si des processus de dégradation de la CDOM n'intervenaient pas (**Figure 1.7**), les océans seraient un lieu d'accumulation de ses substances et deviendraient hostiles au développement des organismes et plus particulièrement les producteurs primaires. La CDOM allochtone est composée de molécules fortement bio-refractaires dont l'élimination va être principalement dominée par le processus de photo-dégradation (Mopper et Kieber, 2000). La dégradation bactérienne intervient de manière plus importante dans le processus d'élimination de la CDOM autochtone dont la composition chimique la rend plus accessible pour ces organismes et vient s'ajouter au processus de photodégradation (Obernosterer et Benner, 2004). Ces deux processus de dégradation de la CDOM agissent la plupart du temps en synergie. Toutefois cette synergie varie en fonction de l'origine et donc de la qualité de la CDOM. Lorsqu'elle est d'origine allochtone et donc fortement bio-réfractaire, sa biodégradation est facilitée par la photodégradation qui la fracture en molécules plus petites plus facilement assimilables par les bactéries (Kieber et al., 1990 ; Miller et Moran., 1997 ; Moran et al., 2000, Fichot et Benner, 2014). En ce qui concerne la

CDOM autochtone, l'action de biodégradation produit des composés humiques qui pourront être rapidement photo-dégradés (Stedmon et Markager, 2005).

A ces processus de dégradation liés à l'action du rayonnement solaire et à l'activité bactérienne s'ajoute le processus de photo-blanchiment de la CDOM. Il résulte de la perte des propriétés d'absorbance de la CDOM sous l'action du rayonnement solaire et notamment des ultra-violets. Cette perte d'absorbance résulte d'une part d'une modification de structure chimique des molécules (Reche et al., 2001) ou à une conversion de DOC en DIC (Miller et Zepp, 1995).

2.4. Propriétés optiques de la CDOM

2.4.1. Absorption de la CDOM

De par sa composition moléculaire variable et de nature complexe, la concentration en CDOM ne peut être établie en terme de nombre de molécule par unité de volume. Elle est par conséquent définie et mesurée en fonction de son absorption ou de sa fluorescence. Ces mesures optiques permettent d'obtenir des informations d'ordre quantitatives telles que le coefficient d'absorption ou l'intensité de fluorescence mais aussi d'ordre qualitatives via des informations telles que la pente spectrale ou l'identification de fluorophores spécifiques. Ces données qualitatives permettent de caractériser l'origine et la composition de la CDOM ainsi que d'évaluer l'impact de processus physiques ou biologiques modifiant sa composition.

Les propriétés optiques de la CDOM résultent de la présence de groupes fonctionnels appelés chromophores. Ces groupements possèdent des orbitales électroniques de type π et n lui permettant de former des doubles ou triples liaisons avec des noyaux aromatiques et de former des hétéroatomes (Para, 2011). Ce sont ces chromophores qui confèrent à la CDOM ses propriétés de fluorescence et d'absorption spécifiques dans les domaines spectraux UV et visible. L'absorption correspond à une capture de l'énergie électromagnétique induisant des transitions électroniques dans les différentes orbitales les faisant passer de π à π^* et de n à n^* . Cette transition électronique se traduit par un passage de la molécule d'un état

fondamental à un état excité (Para, 2011). Afin de retrouver son état fondamental, la molécule portée à l'état d'excitation la molécule dissipe l'énergie sous forme de fluorescence. Les mesures d'absorption et de fluorescence de la CDOM sont réalisées respectivement par spectrophotométrie et fluorimétrie.

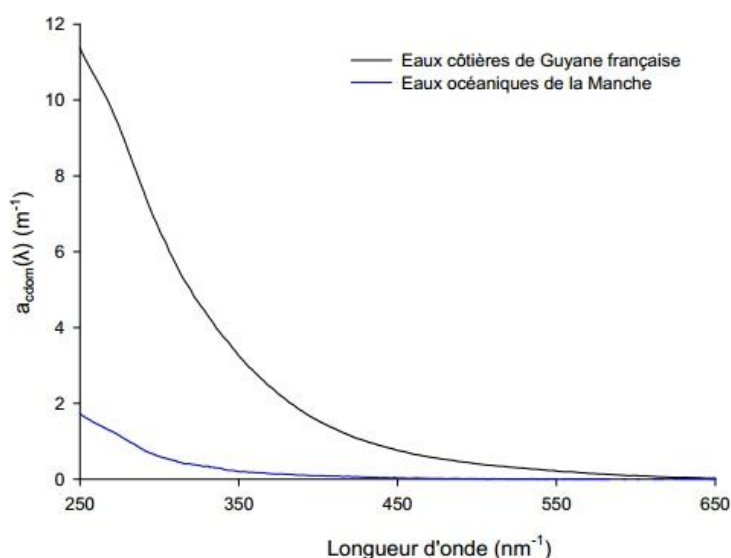


Figure 1.9. Spectres d'absorption de la CDOM observés dans les eaux océaniques de la Manche (courbe bleue) et dans les eaux côtières de Guyane française (courbe noire).

Le spectre d'absorption de la CDOM est décrit selon une loi de type exponentielle négative. En effet l'absorption de la CDOM augmente de manière exponentielle depuis les grandes longueurs d'onde vers les plus petites (**Figure 1.9**). En lien avec sa complexité moléculaire, le spectre d'absorption de la CDOM obtenu ne présente pas de pic distinct et augmente de manière continue. La valeur du coefficient $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ fournit une information quantitative relative au contenu en CDOM de l'échantillon considéré. Cette valeur est fréquemment donnée à la longueur d'onde de 412 nm correspondant au canal disponible dans le bleu depuis la majorité des capteurs d'imagerie satellitaire, là où l'absorption de la CDOM est la plus élevée. Toutefois, il est nécessaire de considérer l'étude de la CDOM à d'autres longueurs d'onde permettant d'obtenir des informations complémentaires telles que la pente spectrale.

2.4.2. Pente spectrale de la CDOM

La pente spectrale de la CDOM permet d'obtenir une information qualitative sur la matière dissoute. Notamment, la pente spectrale entre 275 et 295 nm, $S_{275-295}$, a récemment été identifiée comme étant porteuse d'informations sur la nature, la composition et l'histoire de vie lumineuse de la CDOM (Helms et al., 2008 ; Fichot et Benner 2012). De manière générale, $S_{275-295}$ présente des valeurs faibles ($< 0.03 \text{ nm}^{-1}$) dans les systèmes côtiers fortement influencés par des apports terrigènes de MOD alors que ces valeurs sont globalement plus élevées dans les eaux océaniques ($> 0.03 \text{ nm}^{-1}$) (Figure 1.10, Fichot et Benner, 2012). Au sein des zones côtières, la CDOM est riche en MOD de haut poids moléculaire (HMWDOM) et en composés aromatiques comme la lignine (Opsahl et Benner, 1997). Cette composition chimique lui confère une haute sensibilité à la photo-dégradation. Lors de cette photo-dégradation, la

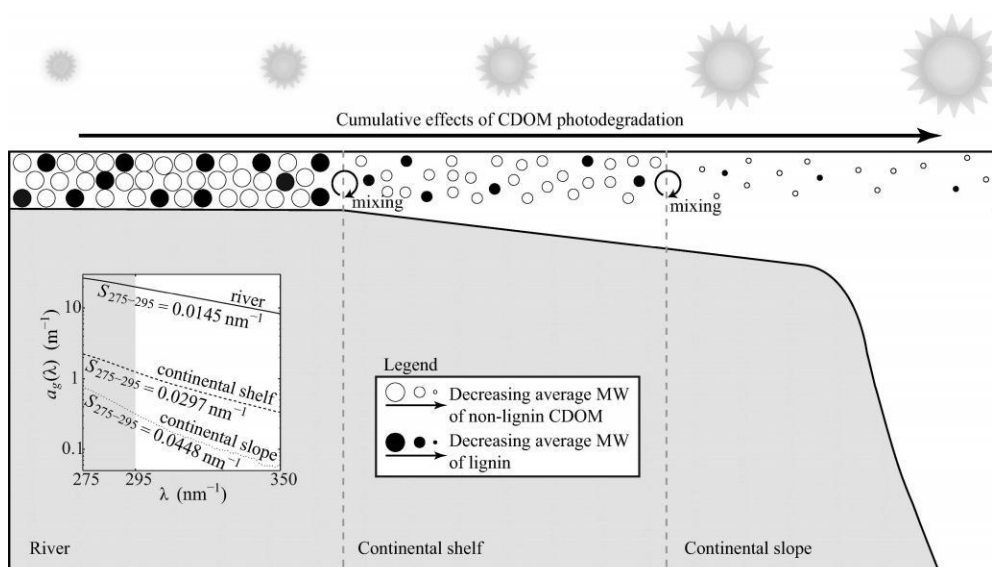


Figure 1.10. Schéma conceptuel illustrant la relation existant entre $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et le poids moléculaire (MW, kDa) de la CDOM. Le mélange et la photo-dégradation sont les deux processus contrôlant la distribution du poids moléculaire dans les eaux de surface. Cette évolution du poids moléculaire au cours du mélange et de la dégradation explique l'augmentation de $S_{275-295}$ vers les eaux du large. (Fichot et Benner, 2012).

CDOM enrichit progressivement le stock de CDOM de bas poids moléculaire (LMWDOM) (Figure 1.10) absorbant la lumière à des longueurs d'onde plus courtes que la CDOM terrigène d'origine. Le processus de photo-dégradation de la CDOM se

traduit donc généralement par une augmentation de la pente spectrale dans le domaine UV et notamment $S_{275-295}$ en lien avec l'histoire lumineuse de la CDOM (**Figure 1.10**, Fichot et Benner, 2012 ; Vodacek et al., 1997). Cette dégradation progressive de la CDOM terrigène en fonction de son histoire lumineuse ainsi que son mélange progressif aux eaux marines permet d'expliquer les augmentations observées de $S_{275-295}$ avec l'augmentation de la salinité dans les sites fortement influencés par les apports d'eau douce (**Figure 1.11**, Fichot et Benner, 2012).

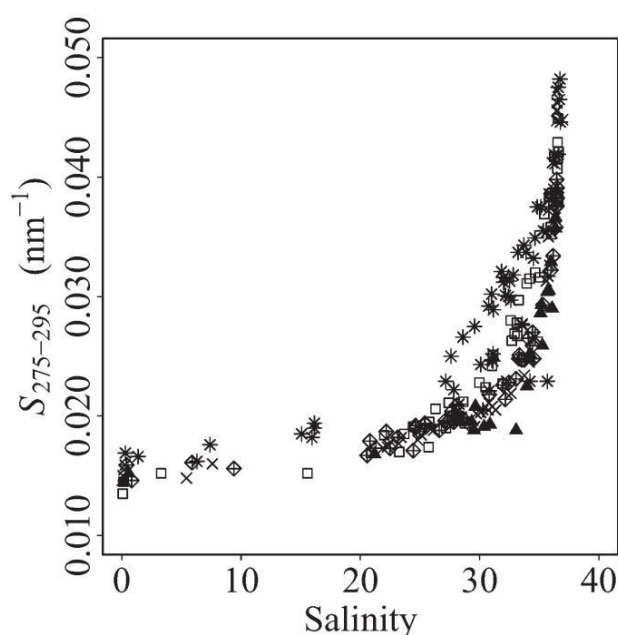


Figure 1.11. Exemple de relation entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et la salinité observée dans les eaux côtières sous forte influence fluviale (Fichot et Benner, 2012).

2.4.3. Fluorescence de la CDOM

Comme évoqué précédemment, une fraction de la CDOM possède des propriétés de fluorescence qui lui sont conférées par la présence des chromophores. Toutefois, bien que tous les chromophores possèdent des propriétés d'absorption, ils ne fluorescent pas tous. Chaque chromophore fluorescent peut être caractérisé par un couple d'excitation/émission (Ex/Em) spécifique. L'étude de la composition de la CDOM en ces divers chromophores par spectrofluorimétrie permet d'obtenir des spectres d'excitation et d'émission fournissant des informations la composition de la

CDOM, son origine et d'identifier des processus biotiques et abiotiques de dégradation (Coble et al., 1998 ; Yamashita et al., 2008). Actuellement, 8 types principaux de composés fluorescents (fluorophores) ont été identifiés dans les eaux marines (**Tableau 1.1**). La composition spécifique de la CDOM en ces différents composés est déterminée en réalisant des matrices d'excitation-emission (EEMs) (**Figure 1.12**). Cette technique repose sur la concaténation de multiples spectres d'émission obtenu au long d'une large gamme d'excitation. Après cette étape la représentation 3D obtenue (**Figure 1.12**) permet d'identifier des "pics" correspondant aux différents fluorophores.

Tableau 1.1 Principaux fluorophores identifiés dans les eaux marines (Coble et al., 1998 ; 2007).

Peak	EX/EM (nm)	Type
B	275/305	Tyrosine-like, protein-like
T	275/340	Tryptophan-like, protein-like
N	280/370	Unknown
A	260/400–460	UV humic-like
M	290–310/370–410	Visible marine humic-like
C	320–360/420–460	Visible humic-like
P	398/660	Chlorophyll

Les propriétés de fluorescence de la CDOM sont également employées comme proxy pour évaluer le coefficient d'absorption de la CDOM (e.g. Ferrari, 2000 ; Ex355/Em440 nm, $a_{\text{cdom}}(355)$). En effet de nombreuses études reportent une très bonne corrélation entre le coefficient d'absorption de la CDOM à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour mesurer sa fluorescence (**Figure 1.13**, Hoge et al., 1993 ; Green et Blough, 1994 ; Ferrari, 2000). Il a été montré que la fluorescence de la CDOM pouvait présenter une corrélation significative avec la concentration en DOC (Saraceno et al., 2009 ; Downing et al., 2008 ; 2009 ; Kowalczyk et al., 2010) et pouvait donc de ce fait être utilisée comme proxy pour l'évaluation des concentrations en DOC. Toutefois, Rochelle-Newall et al (2013) ont montré que ce type de relations ne semblait pas être universelle en raison de la forte hétérogénéité dans la composition chimique de la CDOM et du DOC au sein des milieux estuariens

et côtiers en réponse à l'action complexe des multiples processus sources et puits agissant dans de tels milieux. Néanmoins, l'emploi de cette méthodologie à l'échelle régionale reste une méthodologie envisageable et pertinente.

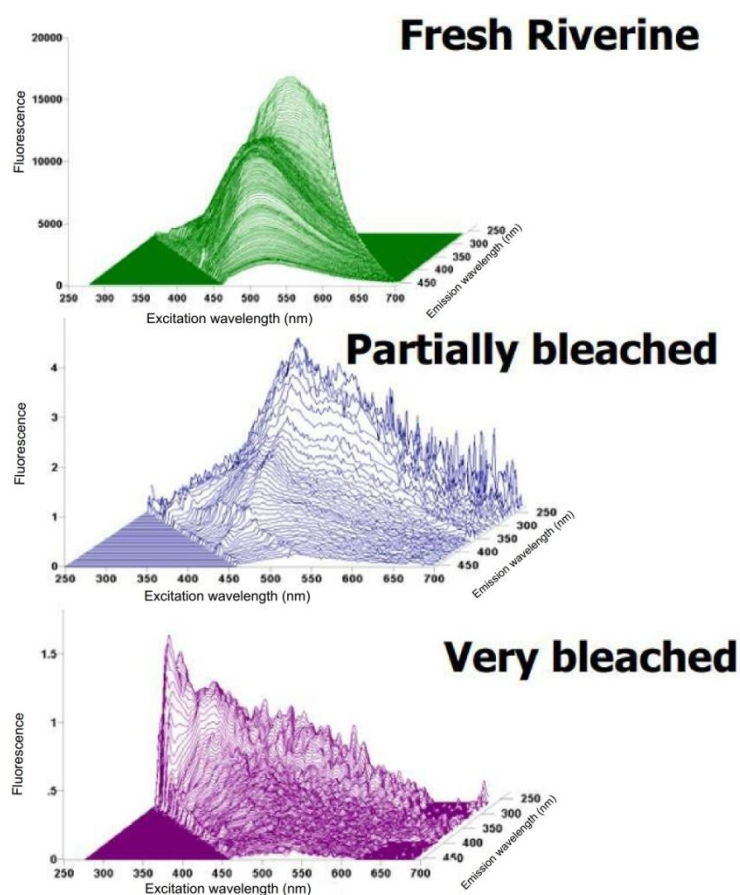


Figure 1.12. Représentation de matrices d'excitation-émission (EEM) de trois échantillons ayant une histoire de vie lumineuse différente. Avec en (a) de la CDOM fraîchement issue de l'export par les fleuves, en (b) de la CDOM partiellement dégradée et en (c) de la CDOM fortement dégradée. (Source Paula.G Coble, Charlotte Harbor National Estuary Program – Technical document 07-3).

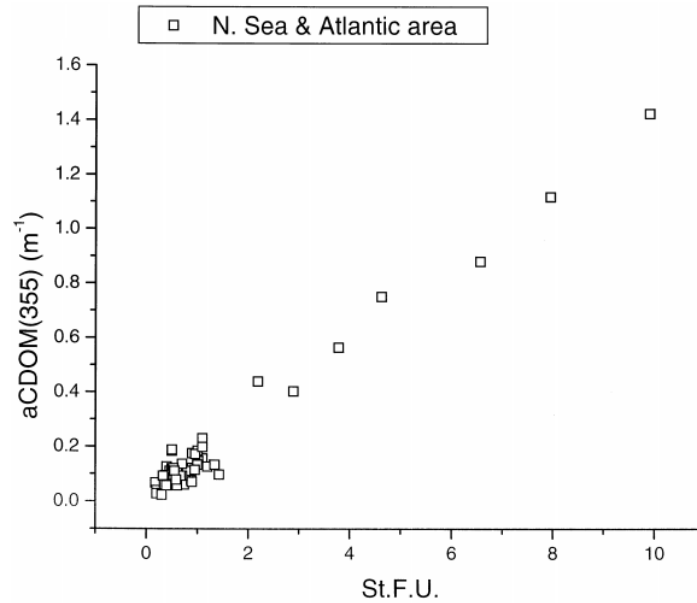


Figure 1.13. Relation observée entre la fluorescence (St.F.U) de la CDOM excitée à 355 nm et le coefficient d'absorption de la CDOM à 355 nm ($a_{cdom}(355)$, m^{-1}) (Ferrari, 2000).

2.5. Acquisition des propriétés optiques de la CDOM

En laboratoire, les mesures de $a_{cdom}(\lambda)$ se réalisent via une simple mesure spectrophotométrique qui présente l'avantage d'être faiblement couteuse et rapide, en particulier lorsqu'on la compare aux mesures de DOC. Outre ces mesures en laboratoire effectuées sur des prélèvements discrets d'autres moyens permettent d'obtenir des informations sur les propriétés optiques de la CDOM à différentes échelles. Des mesures du coefficient d'absorption de la CDOM peuvent également être réalisées *in situ* par le biais de spectrophotomètres submersibles tels que l'AC-S (Wetlabs). Ces appareils une fois munis de filtres ne laissant passer que la fraction dissoute, permettent d'établir des profils verticaux ou des transects d'absorption de la CDOM. Ces mesures hyperspectrales (400-730 nm) permettent d'obtenir des acquisitions à haute fréquence (4Hz) et avec une résolution spectrale de 4 nm.

L'emploi de capteurs autonomes de fluorescence déployés *in situ* permet d'obtenir une évaluation de l'absorption de la CDOM. Ces capteurs utilisent les relations qui existent entre la fluorescence et l'absorption de la CDOM (**Figure 1.13**). Ils peuvent être placés sur différentes plateformes comme des bouées ou des

structures fixes permettant d'observer la dynamique de la CDOM au sein d'un site à une fréquence élevée. De tels capteurs peuvent être également équipés sur des profileurs ou des gliders permettant d'obtenir des profils verticaux de distribution de la CDOM. Ces capteurs autonomes permettent d'obtenir une bonne couverture spatiale et temporelle de la distribution de la CDOM et ainsi d'obtenir des informations particulièrement novatrices sur la dynamique de la matière organique dissoute à des échelles fines et potentiellement à haute fréquence temporelle sur de longues périodes d'acquisition.

Un autre moyen d'obtenir une forte couverture spatio-temporelle de la CDOM est la cartographie de sa distribution par l'imagerie satellite dite "couleur de l'eau". Cette méthodologie est basée sur le développement d'algorithmes empiriques ou semi-analytiques permettant de définir les valeurs d' $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ à partir des mesures de la réflectance marine, qui représente la grandeur physique obtenue à partir des mesures satellitales de la couleur de l'eau (Mannino et al., 2008 ; DelCastillo et al., 2008 ; Bélanger et al., 2008 ; Loisel et al., 2014). Ainsi il est possible d'évaluer la distribution de la CDOM de manière synoptique (**Figure 1.14**) avec une résolution spatiale fine à une fréquence quasi journalière et sur des périodes maintenant suffisamment longues (données en continu depuis 1997) pour étudier la dynamique saisonnière et interannuelle de la CDOM. Jusque récemment, l'estimation de $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ depuis la télédétection couleur de l'eau souffrait de la difficulté pratique de séparer le signal d'absorption liée aux particules non algales (NAP) de celui de la CDOM depuis les mesures radiométriques, en raison de la très forte similitude des spectres d'absorption spécifiques de ces deux composantes optiquement actives de l'eau de mer (décroissante exponentielle négative). La CDOM et les NAP étaient donc par conséquent regroupés en un seul terme représentant l'absorption de la matière détritique colorée ($a_{\text{cdm}}(\lambda)$). Dans les eaux océaniques, la part de a_{NAP} dans les valeurs de a_{cdm} reste relativement restreinte (environ 10 % à 412 nm, Siegel et al., 2002). Dans les eaux côtières, la contribution relative de $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ et $a_{\text{NAP}}(\lambda)$ dans les valeurs de $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ peut être extrêmement variable et par conséquent l'utilisation de $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ pour suivre la dynamique de la matière organique dissoute n'est pas adaptée dans de tels milieux. Dans ce contexte, de récents algorithmes ont été développés pour extraire

spécifiquement $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ de la réflectance marine. Ces algorithmes d'inversion sont basés sur des relations empiriques utilisant par exemple des rapports de réflectance bleu/vert (Mannino et al., 2008, D'Sa et al., 2006) ou encore sur des modèles semi-analytiques (e.g. Dong et al., 2013).

Loisel et al (2014) ont récemment proposé un algorithme d'inversion semi-analytique afin de dériver les valeurs du coefficient d'absorption de la CDOM à 412 nm ($a_{\text{cdom}}(412)$) à partir des coefficient d'atténuation diffus K_d à différentes longueurs d'ondes. La validité de cette formulation a été établie sur différents sites côtiers et sur de larges gammes de $a_{\text{cdom}}(412)$.

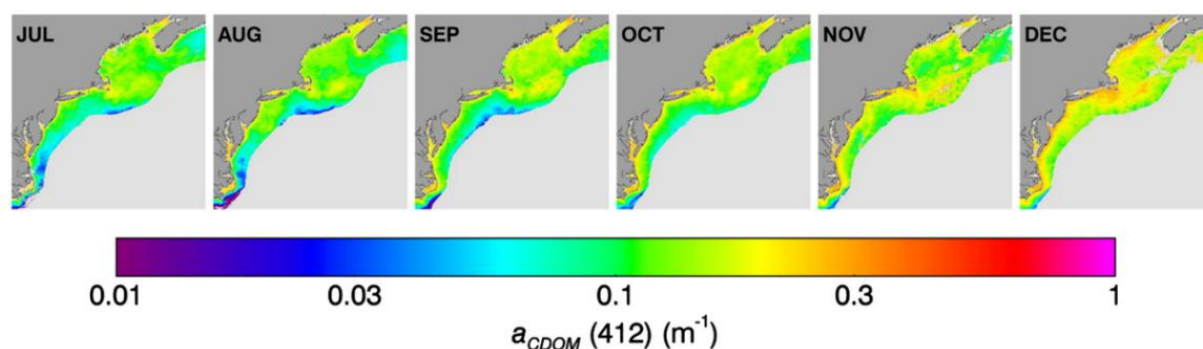


Figure 1.14. Cartographie de la distribution du coefficient d'absorption de la CDOM à 412 nm ($a_{\text{cdom}}(412)$, m^{-1}) dans la Baie de Chesapeake. (Mannino et al., 2014).

2.6. Relations entre propriétés optiques de la CDOM et le DOC

Dans les zones côtières, la CDOM représente une grande partie du carbone organique dissous (70%, Laane, 1982). Bien que cette CDOM ne représente qu'une partie du DOC, de nombreuses études menées dans ce type de systèmes font état de relations linéaires fortement significatives entre ces deux paramètres (Vodacek et al., 1995 ; 1997 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Chen et al., 2002 ; Mannino et al., 2008). Ces relations sont caractérisées par une dépendance des valeurs de concentration en DOC vis-à-vis du coefficient d'absorption de la CDOM et une ordonnée à l'origine positive sur l'axe du [DOC] comprise entre 50 et 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ indiquant que les eaux

du large sont pauvres en matière colorée (**Figure 1.15**, Del Vecchio et Blough, 2004). L'emploi des propriétés optiques de la CDOM pour obtenir les concentrations en DOC représente une bonne alternative aux mesures de DOC via des classiques analyses chimiques qui sont fastidieuses et onéreuses. Ces données optiques présentent en revanche l'avantage d'être rapidement et facilement acquises *in situ* que ce soit de manière discrète ou continue (Vodacek et al., 1997 ; Hitchcock et al., 2004). De plus, l'absorption de la CDOM peut être évaluée depuis l'espace au travers de relations empiriques ou semi-analytiques fournissant ainsi un outil possédant une importante couverture spatio-temporelle permettant l'évaluation de la distribution de la CDOM et du DOC potentiellement de manière synoptique.

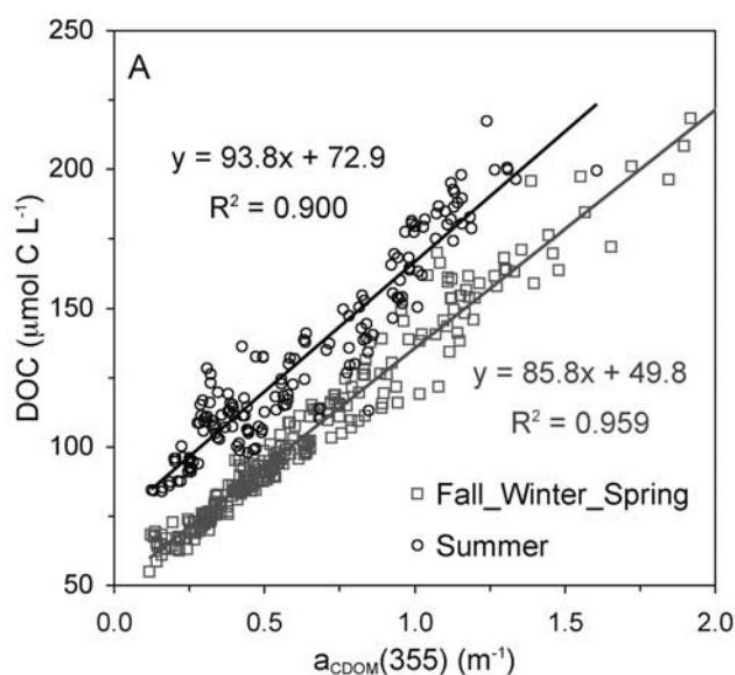


Figure 1.15. Relation observée entre le coefficient d'absorption de la CDOM à 355 nm ($a_{\text{cdom}}(355)$, m^{-1}) et la concentration en DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les eaux côtière des USA de l'Atlantique médian en été (cercles) et en automne-printemps-hiver (carrés) (Mannino et al., 2008).

Toutefois les relations entre CDOM et DOC, qui représentent le pré-requis indispensable pour estimer le DOC depuis une mesure optique, sont susceptibles de subir d'importantes modifications. Ceci est particulièrement vrai à l'échelle saisonnière, en raison des modulations potentielles dans l'intensité et la contribution relative des différents processus sources et puits (production autochtone par le phytoplancton, processus photodépendants ...) régissant la dynamique du CDOM et du DOC en un site donné (**Figure 1.15**, Blough et Del Vecchio, 2002 ; Del Vecchio et Blough, 2004 ; Mannino et al., 2008). En présence d'une production biologique de MOD, la relation entre l'absorption de la CDOM et [DOC] peut être fortement modifiée ou altérée en lien avec une modification de la composition de la MOD (Astoreca et al., 2009, Rochelle-Newall et al., 199 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Romera-Castillo et al., 2010 ; Mannino et al., 2008). Ces variations des processus sources et puits et de la nature de la MOD altèrent fortement notre habileté à estimer les concentrations en DOC depuis le coefficient d'absorption de la CDOM.

Les relations CDOM-DOC varient également à une échelle régionale compte tenu de l'hétérogénéité spatiale qui existe dans la nature et de l'origine de la CDOM dans le domaine côtier. La pleine exploitation du potentiel représenté par les mesures de $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ pour estimer les contenus en DOC dans les eaux côtières depuis des mesures *in situ* issues de mesures discrètes, réalisées depuis des plateformes novatrices ou encore depuis des observations réalisées grâce l'imagerie spatiale, nécessite une meilleure caractérisation des variations de la relation CDOM-DOC aux précédentes échelles. Ceci implique donc de mieux contraindre les paramètres environnementaux responsables de la variation naturelle observée dans le lien entre ces deux paramètres.

2.7. Intérêts de la signature spectrale de la CDOM dans le domaine UV pour l'estimation des concentrations en DOC

Récemment, une approche alternative à l'emploi du coefficient d'absorption de la CDOM pour dériver les concentrations en DOC a été proposée par Fichot et

Benner (2011). Cette dernière repose sur la relation qui existe entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et le coefficient d'absorption spécifique de la CDOM, dans le cas de cette étude à 355 nm ($a_{\text{cdom}}^*(355) = a_{\text{cdom}}(355)/[\text{DOC}]$, $\text{m}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$) (**Figure 1.16**). Ces auteurs ont montré que l'emploi de $S_{275-295}$ permettait de contraindre la variabilité saisonnière du coefficient de $a_{\text{cdom}}^*(355)$ en un site donné (e.g Golfe du Mexique) et par conséquent d'estimer les concentrations en DOC (**Figure 1.17**) avec une meilleure précision que depuis la mesure du coefficient d'absorption. Ces mêmes auteurs ont testé la validité de cette approche par exemple en Mer de Beaufort où elle a montré des performances similaires. Ces résultats soulignent le potentiel de cette approche pour l'estimation des contenus en DOC des milieux côtiers sous influence des apports terrigènes. La pertinence de cette approche reste toutefois à être évaluée au sein d'autres sites côtiers aux caractéristiques bio-optiques contrastées afin de déterminer si son usage représente une alternative plus performante que la méthodologie conventionnelle.

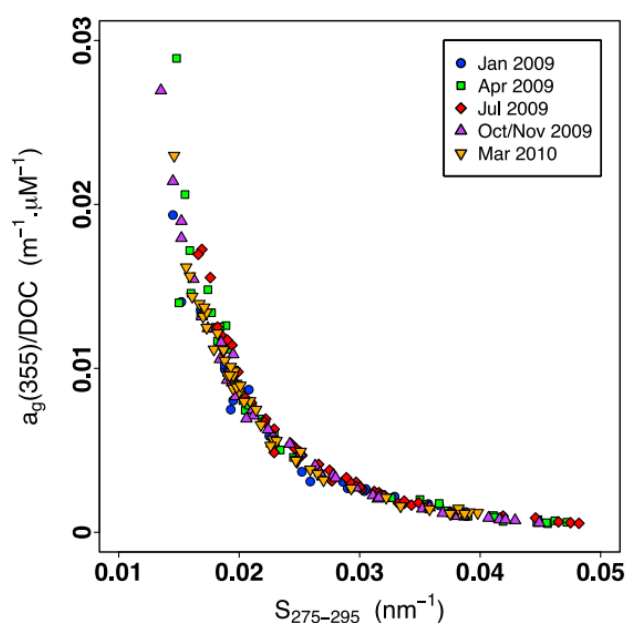


Figure 1.16. Relation entre $S_{275-295}$ et $a_{\text{cdom}}^*(355)$ obtenue dans le Golfe du Mexique par Fichot et Benner (2011).

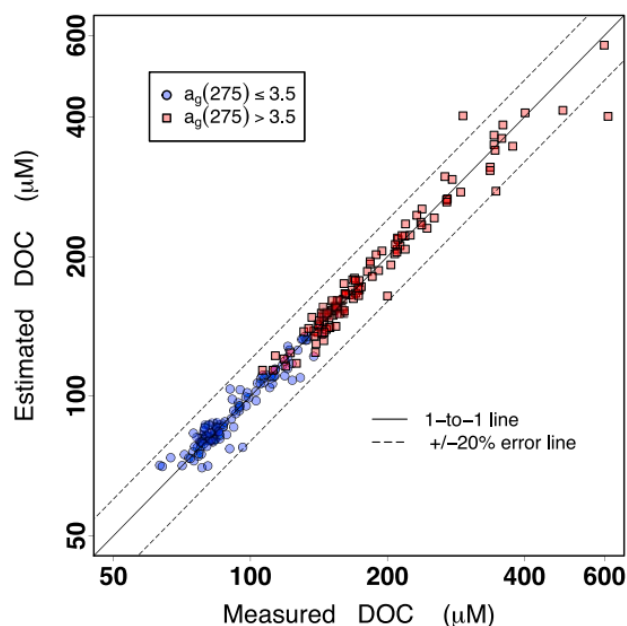


Figure 1.17. Concentrations en carbone organique dissous calculées en utilisant la relation entre $S_{275-295}$ et $a_{cdom}^*(355)$ (Fichot et Benner, 2011).

3. Cadre et objectifs de thèse

Les eaux côtières sous forte influence fluviale montrent une forte dynamique de la CDOM et du DOC liée à d'intenses variations des processus sources et puits. La participation de certains compartiments biologiques à leur production ou à leur dégradation est encore mal connue et restent à être définie afin de pouvoir apprécier de manière plus fine la dynamique de ces compartiments au sein de ces masses d'eau.

Dans ces écosystèmes, la forte représentativité de la CDOM au stock de DOC fait apparaître de manière générale des relations entre le coefficient d'absorption de la CDOM et la concentration en DOC. Celles-ci permettent l'emploi de l'absorption de la CDOM pour l'estimation rapide et peu coûteuse des concentrations en DOC, par un échantillonnage discret, par le biais capteurs in situ ou depuis la télédétection spatiale "couleur de l'eau". Toutefois les relations CDOM-DOC ne sont pas ubiquistes et reposent sur un équilibre entre les processus sources et puits s'exerçant sur le milieu. Cet équilibre est susceptible de varier fortement à l'échelle saisonnière ou régionale. Cette forte variabilité de la dynamique de la CDOM et du DOC et donc de leur lien, rend difficile l'emploi de relations empiriques directes entre ces deux

paramètres dans un contexte d'étude des stocks et flux de DOC sur de larges échelles spatiales. De la même manière, l'intégration de la dimension saisonnière, même dans un contexte d'application locale, basée sur de telles relations représente également un challenge pratique important.

De ce fait, il apparaît particulièrement nécessaire de développer des outils permettant une couverture spatiale et temporelle plus large de la distribution des stocks de DOC et ainsi pouvoir apprécier la dynamique DOC dans le domaine côtier et obtenir des informations qui permettront de mieux contraindre le rôle de ces écosystèmes dans les bilans globaux de carbone.

L'emploi de la pente spectrale $S_{275-295}$ afin de déterminer les concentrations en DOC semble être une piste potentielle à cette précédente limitation liée à la variabilité de la relation entre $a_{cdom}(\lambda)$ et [DOC]. L'étude menée par Fichot et Benner (2011) a clairement permis de démontrer le potentiel de $S_{275-295}$ pour contraindre la variabilité naturelle du coefficient d'absorption spécifique de la CDOM et donc pour estimer plus précisément les contenus en DOC dans les eaux côtières dominées par les apports terrigènes. La méthodologie proposée par ces différents auteurs au début de ce travail de thèse présentait cependant différentes limitations potentielles. Tout d'abord la validité de l'approche proposée restait à être établie sur une plus large diversité de sites côtiers. En outre, l'applicabilité de cette méthode basée sur $S_{275-295}$ pour des applications couleur de l'eau semblait limitée puisque les capteurs utilisés dans le cadre de la télédétection couleur de l'eau ne disposent pas à l'heure actuelle de telles informations dans le domaine ultraviolet.

Enfin, une solution alternative restait à être établie pour des situations pour lesquelles une contribution significative de la production marine de CDOM et DOC prévaut et pour lesquelles l'utilisation de $S_{275-295}$ n'est pas adaptée.

Dans ce contexte général, les objectifs spécifiques de cette étude ont été de :

- (i) Caractériser les dynamiques de la CDOM et du DOC et de la relation entre $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ et [DOC] en réponse à l'action des différents forçages environnementaux agissant dans des sites côtiers aux caractéristiques hétérogènes.
- (ii) Déterminer s'il est possible d'obtenir une relation entre les propriétés optiques de la CDOM et les concentrations en DOC généralisable à ces sites côtiers aux caractéristiques contrastées.
- (iii) Caractériser spécifiquement l'impact d'une production biologique de CDOM et de DOC sur les relations entre ces paramètres.

Pour réaliser des objectifs, ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude de la dynamique du CDOM et du DOC et de leur relation dans trois sites côtiers aux caractéristiques contrastées. Les sites choisis ont été : (i) la Manche orientale marquée par un climat tempéré, un fort hydrodynamisme et une dominance des apports de MOD d'origine terrigène issue des cours d'eau (Brunet et al., 1996 ; Brylinski et al., 1996 ; Vantrepotte et al., 2007), tendance qui se voit inversée au cours du printemps où elle est supplantée par une production autochtone de MOD issue de l'intense bloom phytoplanctonique de l'algue *Phaeocystis.globosa* (Vantrepotte et al., 2007) ; (ii) la Guyane française, zone au climat équatorial, dont les eaux côtières reçoivent de très importantes quantités de MOD terrigène depuis les nombreux fleuves locaux ainsi que par le panache amazonien mais également par les mangroves bordant le littoral (Dessier et Donguy, 1994) et (iii) les eaux côtières du Vietnam influencées par les apports du Fleuve Rouge au Nord et du Mékong au Sud, au sein desquelles une influence importante des activités humaines existe notamment en lien avec une forte urbanisation et l'agriculture (Duong et al., 2006).

En complément des acquisitions de données faites dans ces sites, un jeu de données externes a été collecté afin d'intégrer cette étude à une plus grande diversité de sites côtiers et donc de valider les méthodes développées à partir des données recueillies dans les trois sites ateliers précités.

L'étude s'est également appuyée sur la réalisation d'une expérience en milieu contrôlé. Celle-ci avait pour but d'identifier une signature optique caractéristique d'une production de MOD visant à améliorer notre compréhension de la cinétique de sa production au cours d'un bloom phytoplanctonique, notamment celui de *P.globosa* caractéristique des eaux côtières de la Manche orientale

Ce manuscrit est organisé sous forme de quatre chapitres dont certains font référence à des articles publiés ou en préparation (Chapitres 4 et 5).

Le second chapitre de ce manuscrit porte sur la stratégie d'échantillonnage et sur les matériels employés au cours de cette étude. Y seront particulièrement détaillées les méthodes optiques et chimiques d'étude de la MOD qui ont représenté une part importante de ce travail de thèse.

Le Chapitre 3 détaille la dynamique et la variabilité de la distribution du CDOM et du DOC telles qu'observées dans les différents sites d'étude. Ce chapitre met l'accent sur l'impact des différents forçages environnementaux rencontrés dans les différents sites ateliers et leur impact sur la variabilité saisonnière ou régionale du lien entre les propriétés optiques de la CDOM et les contenus en DOC.

Le Chapitre 4 propose un algorithme général dédié à l'estimation des concentrations en DOC dans les eaux côtières sous influence terrigène et adapté pour des applications in situ ou aux données issues de la télédétection couleur de l'eau.

Le Chapitre 5 traite des résultats obtenus lors des expériences menées en conditions contrôlées et de l'identification d'un marquage optique d'une production de MOD autochtone utilisable afin d'améliorer l'évaluation des concentrations en DOC depuis la CDOM durant des périodes de bloom phytoplanctoniques.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous dresserons les conclusions de cette étude dont certains aspects semblent être novateurs pour l'étude de la dynamique du carbone organique dissous dans les zones côtières et nous aborderons également les perspectives que ce travail offre pour à court ou moyen terme.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

1. Mesures *in situ*

Les données exploitées dans cette étude ont été récoltées dans 3 sites côtiers fortement contrastés que sont la Manche orientale, les eaux côtières de la Guyane française et celles du Vietnam (**Figure 2.1**). D'une manière générale, les plans d'échantillonnages réalisés dans ces 3 régions ont consistés en l'acquisition d'échantillons des cours d'eau vers les eaux côtières de manière à obtenir une caractérisation de la variabilité naturelle des paramètres biogéochimiques et optiques étudiés et ce sur de large gammes. Ces différents échantillonnages ont aussi permis de tenir compte, au moins partiellement, de la variabilité saisonnière de ces paramètres en réponse aux variations des différents forçages environnementaux. Les échantillonnages se sont déroulés au cours de différentes missions réalisées au cours de la période 2010 -2014. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre de différents programmes de recherche (ANR GlobCoast, PI H. Loisel, TOSCA MODOC, PI. V; Vantrepotte, TOSCA VITEL, PI S. Ouillon, DYMAPHY, PI F.Artigas).

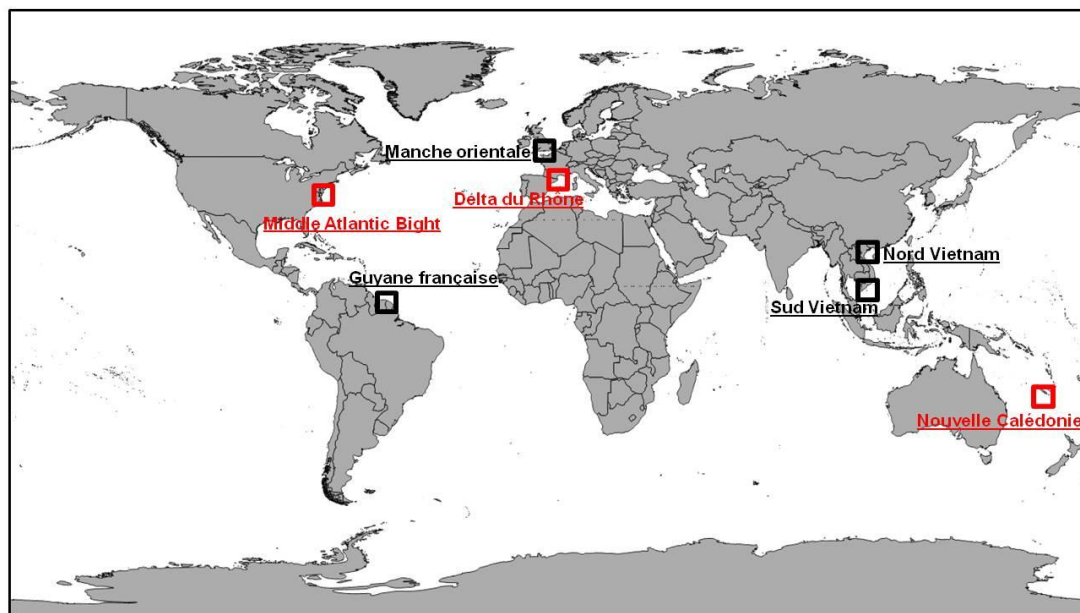


Figure 2.1. Localisation des différents sites d'échantillonnage, en noir les échantillonnages réalisés dans le cadre de cette étude et en rouge les échantillonnages externes dont les données ont également été exploitées.

En complément de ces acquisitions terrain, une base de données externes provenant de bases internationales ou issues de collaborations a été établie. Ces données concernent des mesures acquises sur la côte Est des Etats-Unis, dans le Delta du Rhône ou encore en Nouvelle-Calédonie (**Figure 2.1**). Elles ont permis d'une part, d'élargir les gammes des différents paramètres étudiés et ainsi permettre d'estimer si les résultats acquis sur nos sites ateliers restent valides à une plus large échelle. .

1.1. Zones ateliers

1.1.1. La Manche

1.1.1.1. Généralités

La Manche orientale est une mer épicontinentale soumise à un fort hydrodynamisme dont la profondeur maximale ne dépasse guère 50 m. Ce fort hydrodynamisme résulte de cette faible profondeur associée à la forte amplitude des marées dans ce secteur (régime mégatidal avec un des plus forts marnages du monde pouvant atteindre 9 m lors des marées de vives eaux). Ce fort marnage engendre un fort courant résiduel de marée orienté vers le Nord (Salomon et Breton, 1991) agissant sur la dispersion des importants apports en eaux douce provenant des nombreux cours d'eau qui jalonnent la côte depuis la baie de Seine jusqu'au détroit du Pas-de-Calais. Ces caractéristiques (association de forts courants résiduels orientés vers le Nord et intenses apports fluviaux) génèrent la formation d'une structure hydrologique particulière appelée « un fleuve côtier » (Brylinski et al., 1996). Cette structure est caractérisée par la présence d'une bande d'eau côtière présentant une plus faible salinité que les eaux du large de la Baie de Seine au détroit du Pas de Calais.

D'autre part les eaux côtières de la Manche subissent également une forte influence biologique. Elles sont caractérisées par la présence d'importantes efflorescences phytoplanctoniques printanières notamment de diatomées et de la prymnésiophyte *P.globosa* (Brunet et al., 1996 ; Breton et al., 2000) qui sont à l'origine de la présence d'importantes biomasses algales pouvant dépasser au plus fort du bloom des valeurs de 30 mg *Chla*.m⁻³. Ces fortes biomasses phytoplanctoniques peuvent se maintenir relativement tardivement dans la saison (juillet). Ce maintien

tardif de la biomasse peut être attribué à une production régénérée mais aussi à un apport en sels nutritifs depuis les cours d'eau. Une efflorescence automnale, de plus faible amplitude que l'efflorescence printanière peut être également observée en lien avec un enrichissement des eaux côtières via les apports terrigènes et la présence d'éclairement en quantité encore suffisante (Vantrepotte, 2003). L'importance, tant au niveau de l'amplitude que de la durée, de ces efflorescences algales implique une potentielle modulation significative de la dynamique de la MOD au sein de cette zone côtière (Vantrepotte et al., 2007).

1.1.1.2. Stratégie d'échantillonnage

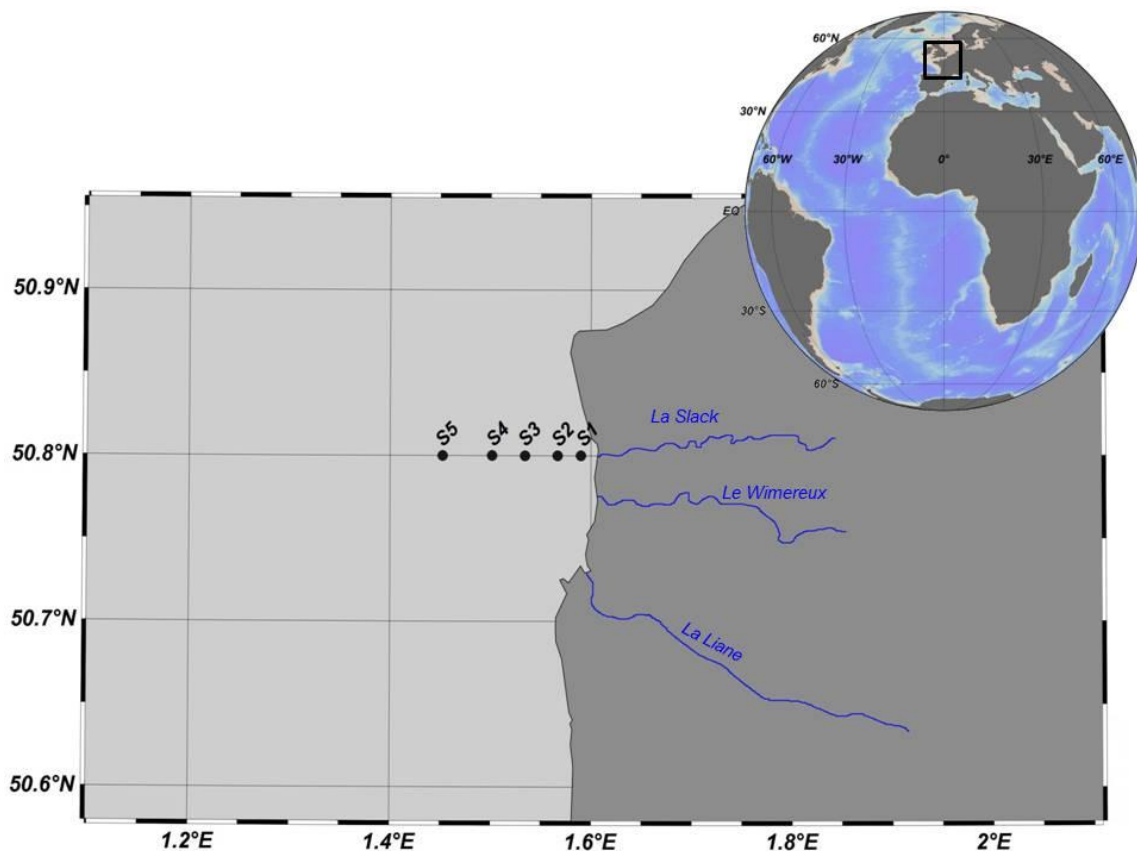


Figure 2.2. Situation géographique des cinq stations de prélèvement (S1, S2, S3, S4, S5) le long de la radiale côte-large du programme « DYPHYRAD ».

Des campagnes d'échantillonnages régulières (**Figure 2.3**) ont été organisées afin d'observer finement la variabilité spatiale et temporelle de la dynamique de la

CDOM et du DOC. Ces échantillonnages ont été réalisés au cours des missions DYPHYRAD (2012 à 2014) à bord du navire océanographique Sepia II (INSU/CNRS). Ils ont consisté en la collecte régulière d'échantillons en cinq stations (S1, S2, S3, S4, S5) le long d'une radiale côte-large (**Figure 2.2, Tableau 2.1**). Cet échantillonnage a permis de tenir compte d'une part de la spécificité que représente le « fleuve côtier » influençant le schéma de distribution et la dynamique de la MOD d'origine terrigène introduite dans le milieu par les cours d'eau, mais aussi d'observer la variabilité saisonnière induite aussi par les forçages biologiques notamment liés l'efflorescence printanière de *P.globosa*.

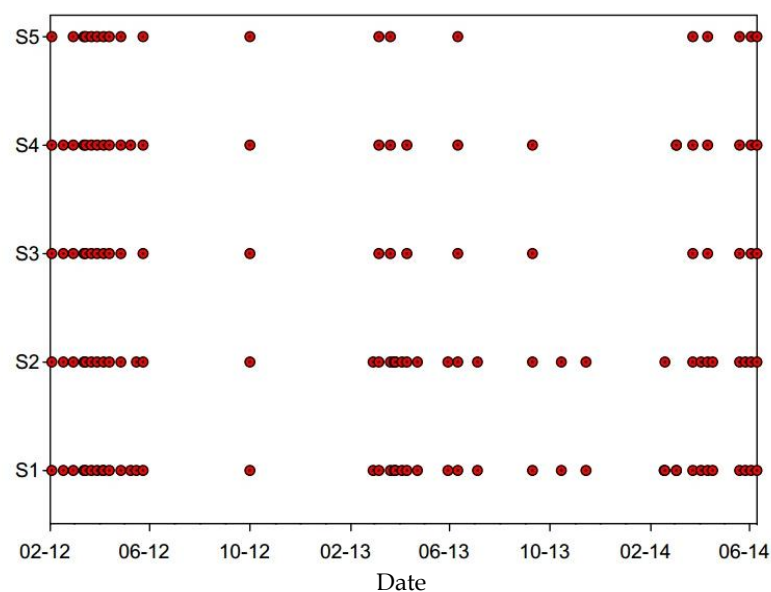


Figure 2.3. Acquisitions de données réalisées au niveau des cinq stations de la radiale DYPHYRAD (S1, S2, S3, S4, S5) dans les eaux côtières de la Manche au cours de la période 2012-2014.

1.1.2. La Guyane française

1.1.2.1. Généralités

Les eaux côtières de la Guyane française sont un bon exemple d'écosystèmes dont les caractéristiques biogéochimiques sont fortement influencées par les apports terrigènes qu'ils soient régionaux (Amazone) ou locaux (cours d'eaux Guyanais et mangroves bordant le littoral) (Froidefond et al., 2002). L'influence du panache amazonien est particulièrement marquée de janvier à juillet, période pendant

laquelle le courant Nord brésilien transporte les eaux amazoniennes le long des côtes de Guyane via le courant des Guyanes (Dessier et Donguy, 1994 ; Curtin et Legeckis, 1986). De juillet à décembre, dû à des modifications dans le régime des vents, le courant Nord brésilien est dévié vers l'Est et l'influence du panache amazonien dans les eaux Guyanaïses est de ce fait fortement diminuée (Froidefond et al., 2002). La Guyane française est également soumise à de fortes variations saisonnières de son régime pluviométrique, se traduisant par l'alternance d'une saison sèche (du mois de juillet au mois de novembre-décembre) et d'une saison des pluies (du mois de décembre à la fin du mois de juin). Cette zone présente aussi la particularité d'être peu influencée par les activités anthropiques (Froidefond et al., 2004 ; Gardel et Gratiot, 2005).

1.1.2.2. Stratégie d'échantillonnage

La dynamique de la MOD dans les eaux côtières de la Guyane française a été appréhendée au travers de deux missions à méso-échelle ponctuelles (saison sèche 2010 et saison humide 2012) et d'un échantillonnage régulier le long d'une radiale côte-large (depuis juillet 2014 et toujours en cours actuellement).

1.1.2.3. Campagnes à méso-échelle

Dans le cadre de cette étude, deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en Guyane française (**Figure 2.4**). Celles-ci ont consisté en l'acquisition d'échantillons de surface dans les eaux côtières ainsi que dans les estuaires des différents cours d'eau qui influencent localement les masses d'eaux littorales (du Nord-ouest au Sud-est : Le Kourou, Le Mahury, L'Approuague et L'Oyapock) (**Figure 2.4**). Ces campagnes se sont déroulées d'une part en saison sèche (octobre 2010) et d'autre part en saison humide (juin 2012) (**Tableau 2.1**) ce qui a permis d'obtenir un aperçu de la dynamique saisonnière de ces milieux, et d'illustrer l'influence fortement contrastée du panache amazonien sur ce domaine côtier.

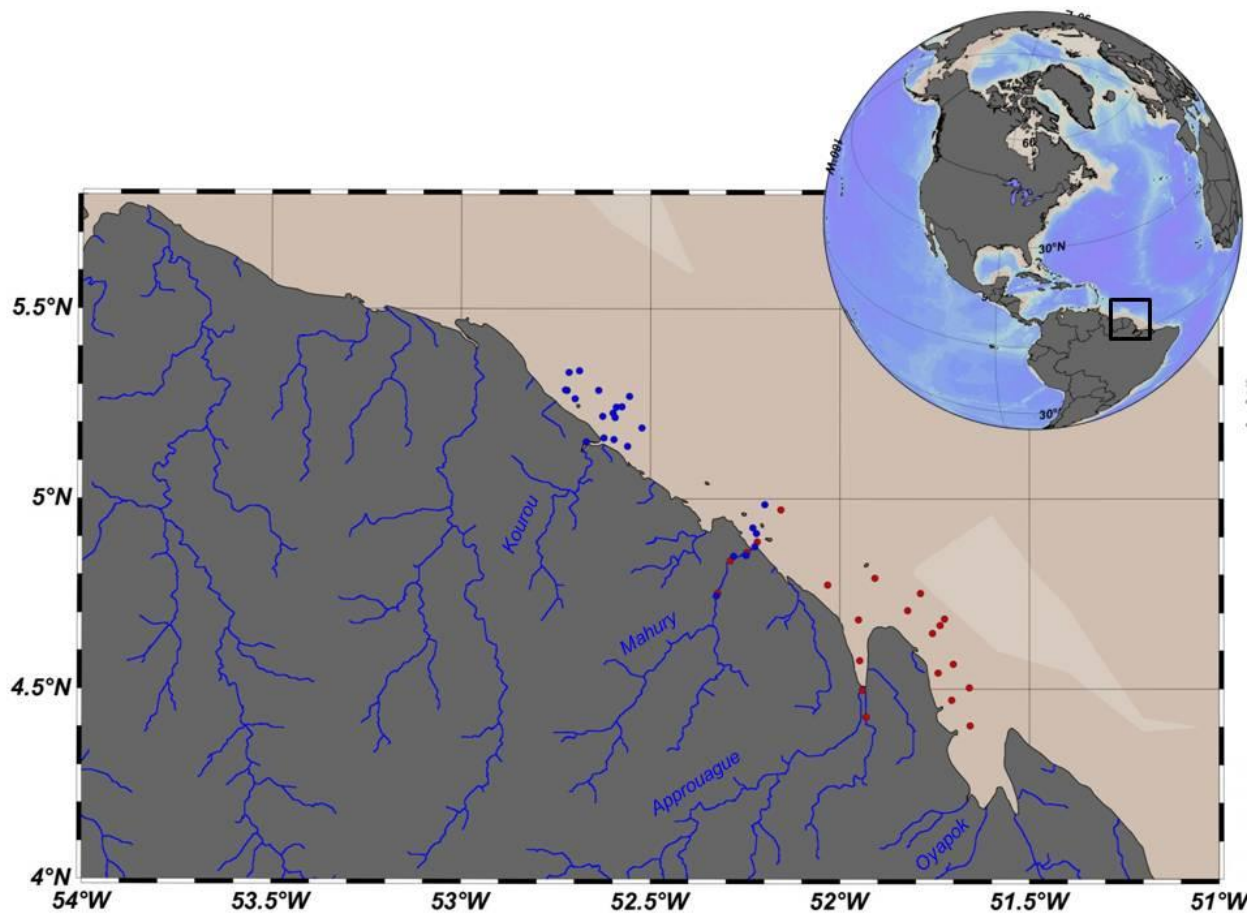


Figure 2.4. Localisation des échantillonnages réalisés dans les eaux côtières de la Guyane française au cours des missions d'octobre 2010 (en bleu) et de juin 2012 (en rouge).

1.1.2.4. Radiales

Afin d'observer plus précisément la dynamique saisonnière de la matière organique dans les eaux côtières guyanaises des échantillonnages ont été réalisés à une échelle de spatio-temporelle plus fine. Ainsi, sur une période comprise de juillet 2014 à juillet 2015, des échantillons ont été récoltés de manière mensuelle le long d'une radiale côte-large (7 stations) située face à l'estuaire du Mahury (**Figure 2.5**). Le point le plus distant étant situé à 20 milles des côtes, cette radiale permet à la fois d'avoir une information sur l'impact de ce fleuve local pour les points les plus côtiers mais aussi d'illustrer l'influence au large des apports amazoniens.

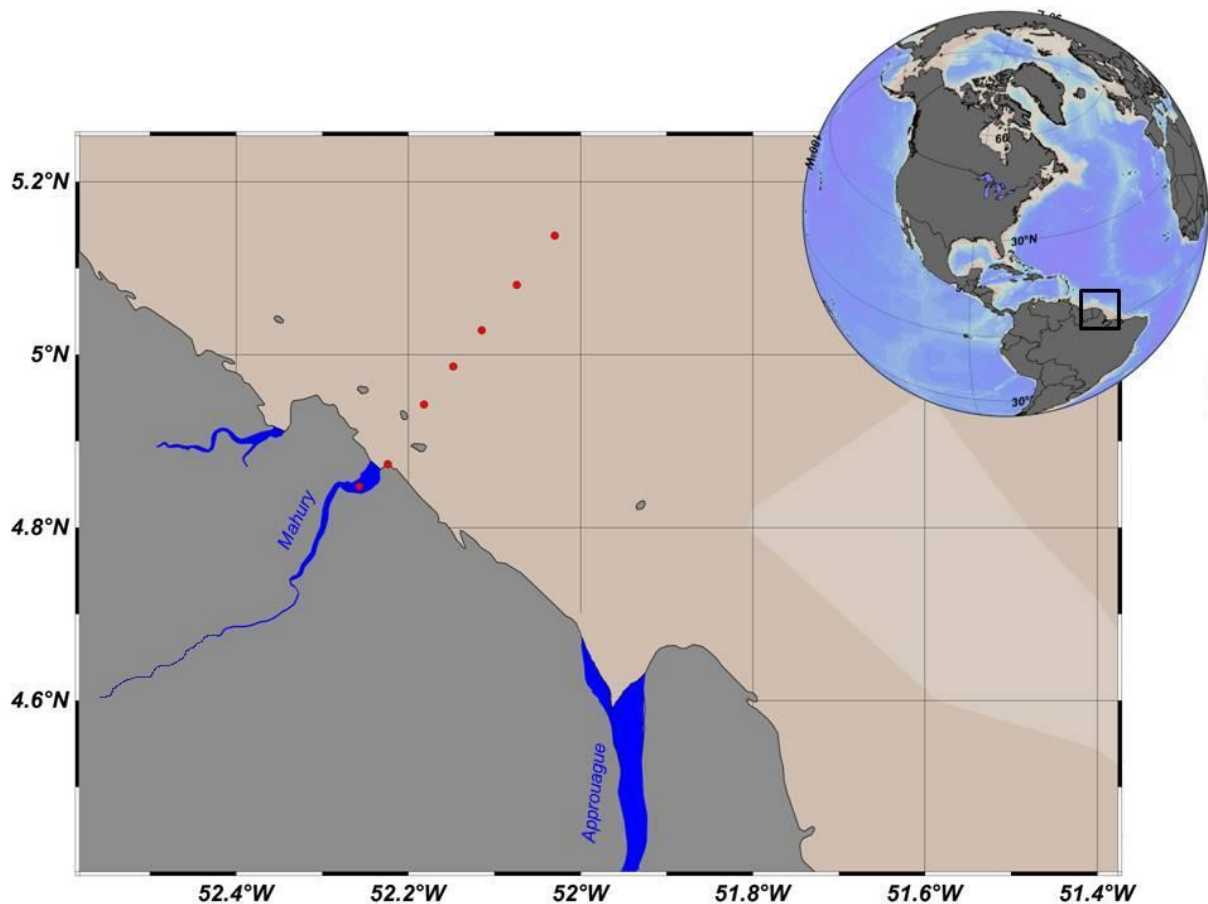


Figure 2.5. Situation géographique des sept stations de prélèvement le long de la radiale côte-large réalisé mensuellement dans les eaux côtières de Guyane française durant la période 2014 et 2015.

1.1.3. Le Vietnam

1.1.3.1. Généralités

Cette étude porte enfin sur des échantillonnages réalisés dans les eaux côtières vietnamiennes. Cette région est également fortement influencée par d'importants apports d'eau douce notamment par le Fleuve Rouge au Nord et par le Mékong au Sud. Ces deux fleuves sont respectivement le quatrième et le troisième plus grand fleuve d'Asie du Sud-est en termes de superficie de leur delta (Tanabe et al., 2003). Les bassins versants de ces deux grands fleuves sont fortement influencés par les activités humaines, notamment l'agriculture. Les deltas de ces fleuves font aussi l'objet d'une très forte urbanisation et présentent une très forte densité de population. En effet, dans le delta du Fleuve Rouge, se concentrent trois des 15 plus grandes métropoles du pays Hong Gai, Hải Phòng et la capitale du pays Hanoi,

portant la densité de population de cette zone à 1160 hab/km² (Luu et al., 2010). Le delta du Mékong quand à lui héberge également trois autres des quinze plus grandes villes du pays que sont Hô-Chi-Minh-Ville, Càn Tho' et Long Xuyen. La densité de population de cette zone atteint les 570 hab/km² (Eastham et al., 2008). Le climat au Vietnam est aussi caractérisé par la présence d'une saison sèche entre novembre et avril et d'une saison humide de mai à octobre marquée par une période de moussons durant les mois de juillet et août.

1.1.3.2. Stratégie d'échantillonnage

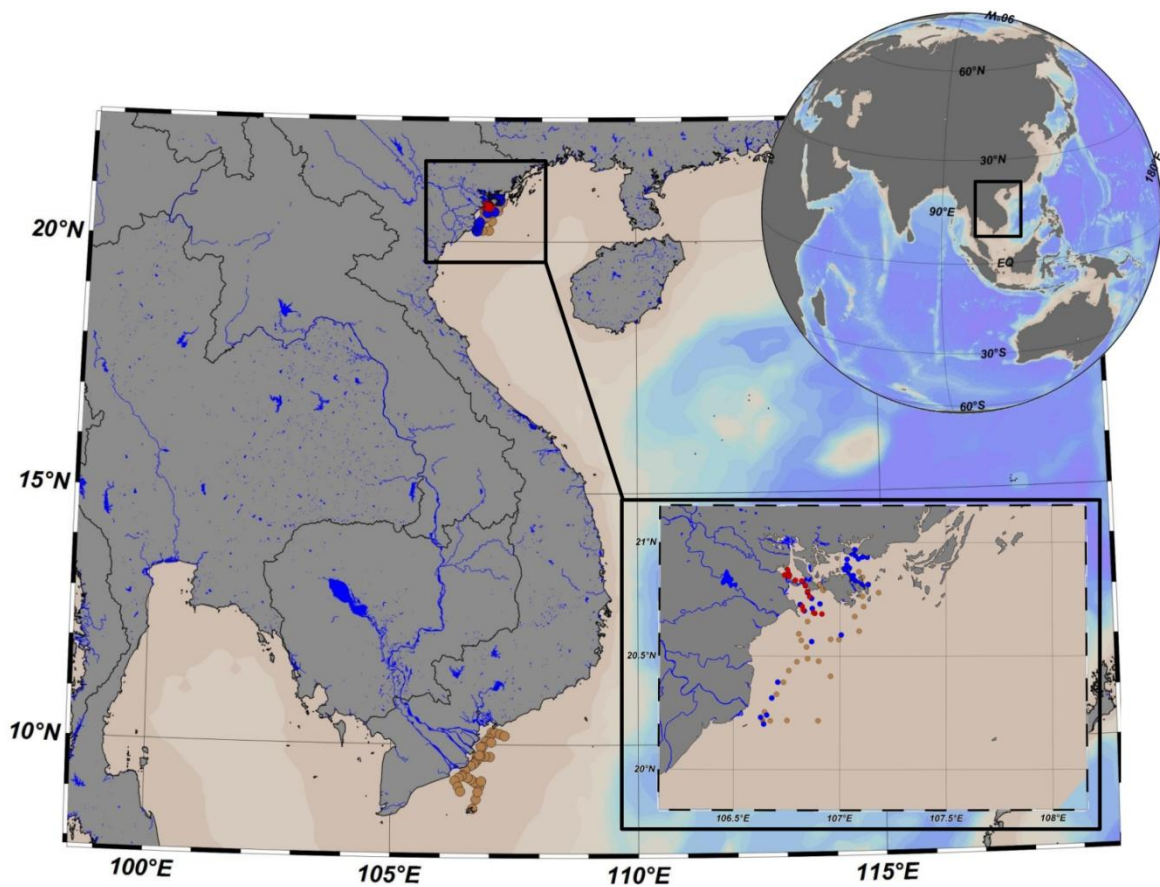


Figure 2.6. Carte des échantillonnages réalisés au Nord et au Sud du Vietnam au cours des missions VITEL de 2011 (en bleu), 2013 (en rouge) et 2014 (en orange).

Les missions « VITEL » (Vietnam TELédétection, TOSCA PI S. Ouillon) ont été réalisées dans les eaux côtières du Vietnam lors de trois missions distinctes en 2011, 2013 et 2014 au cours desquelles des échantillonnages ont été effectués à la fois au Nord et au Sud du pays (**Figure 2.6**). Ceci a permis d'avoir une illustration de

l'influence des apports de MOD par le Fleuve Rouge au Nord et par le Mékong au Sud et ainsi d'observer la dynamique au sein des panaches de ces fleuves. Durant la mission de l'année 2011, les échantillonnages ont été réalisés dans le Nord du pays à bord d'un navire d'opportunité au cours du mois de novembre. En 2013, ceux-ci ont également été réalisés dans le Nord à bord d'un navire d'opportunité, mais cette fois à la saison humide durant les mois de juin et de juillet. La mission de 2014 a consisté quant à elle à un échantillonnage à la fois au Nord mais et également au Sud dans le panache du Mékong (**Figure 2.6**). Celle-ci a été réalisée à bord du navire océanographique ALIS (IRD) au cours des mois de juin et juillet.

1.1.4. Synthèse des acquisitions de données

Ces différentes missions d'échantillonnage (N = 343 échantillons, **Tableau 2.1**) ont été réalisées dans des eaux côtières aux caractéristiques fortement contrastées tant au niveau des forçages environnementaux qu'au niveau des gammes de variation des paramètres biogéochimiques et optiques étudiés (cf Chapitre 3).

Tableau 2.1. Synthèse des acquisitions d'échantillons réalisées lors des différentes missions dans le cadre de cette étude.

<i>Site</i>	<i>Date</i>	<i>stations</i>	<i>Total</i>
<i>Guyane Française</i>	17 - 21 octobre 2010	24	80
	28 mai – 05 juin 2012	25	
	17 juillet 2014 – 10 janvier 2015	31	
<i>Vietnam</i>	VITEL 2011 : 07 - 17 novembre 2011	17	125
	VITEL 2013 : 28 juin – 07 juillet 2013	24	
	VITEL 2014 Sud : 20 – 27 juin 2014	44	
	VITEL 2014 Nord : 05 – 12 juillet 2014	40	
<i>Manche</i>	DYPHYRAD : 17 février 2012 – 10 juin 2014	138	138

1.2. Données externes

Afin de valider les observations issues des travaux menés sur les sites ateliers et d'intégrer une plus large gamme de variation naturelle de le MOD et des facteurs environnementaux la contrôlant, une base de données externes a été également établie. Celle-ci est composée de données (N = 247) issues d'échantillonnages de surface réalisés dans des sites côtiers contrastés que sont, la côte Est américaine, le Delta du Rhône, la Baie de Marseille et les eaux côtières de Nouvelle-Calédonie. Ces données sont soit issues de bases internationales soit obtenues via des collaborations. Les données issues de ces bases concernent principalement les mesures d'absorption de la CDOM et les concentrations en DOC.

1.2.1. La côte Est américaine (base de données SeaBASS)

SeaBASS (SeaWiFS Bio-optical Archive and Storage System) est un programme d'archivage et de partage de données bio-optiques mis en place par l'Ocean Biology Processing Group (OBPG) de la NASA. Cette base de données contient des données issues de mesures *in situ* de multiples paramètres bio-optiques et biogéochimiques collectés aux cours de différentes missions financées par cette agence. Les données de cette base exploitées dans cette étude (N = 174) proviennent de plusieurs missions réalisées entre 2005 et 2007 le long de la côte Est américaine notamment dans le Golfe du Maine et dans le Southern Middle Atlantic Bight (MAB) et incluent la Baie du Delaware et la Baie de Chesapeake (**Figure 2.7**). Plus précisément, ces données rassemblent (i) deux missions dans la Baie du Delaware (DB) en 2005 et une en 2006 (N = 89), (ii) deux missions dans la Baie de de Chesapeake (CB), en 2005 et 2007 (N = 39) et (iii) trois missions dans le Golfe du Maine (GM) réalisées en 2007 (N = 46) (**Tableau 2.2**). Ces zones d'étude sont caractérisées par de forts apports d'eau douce notamment la Baie de Chesapeake qui est reconnue comme étant la source d'eau douce la plus importante de toute la côte Atlantique des Etats-Unis contribuant ainsi à plus de la moitié des apports d'eau douce qui arrivent dans le MAB (Schubel et Pritchard, 1986). La Baie du Delaware

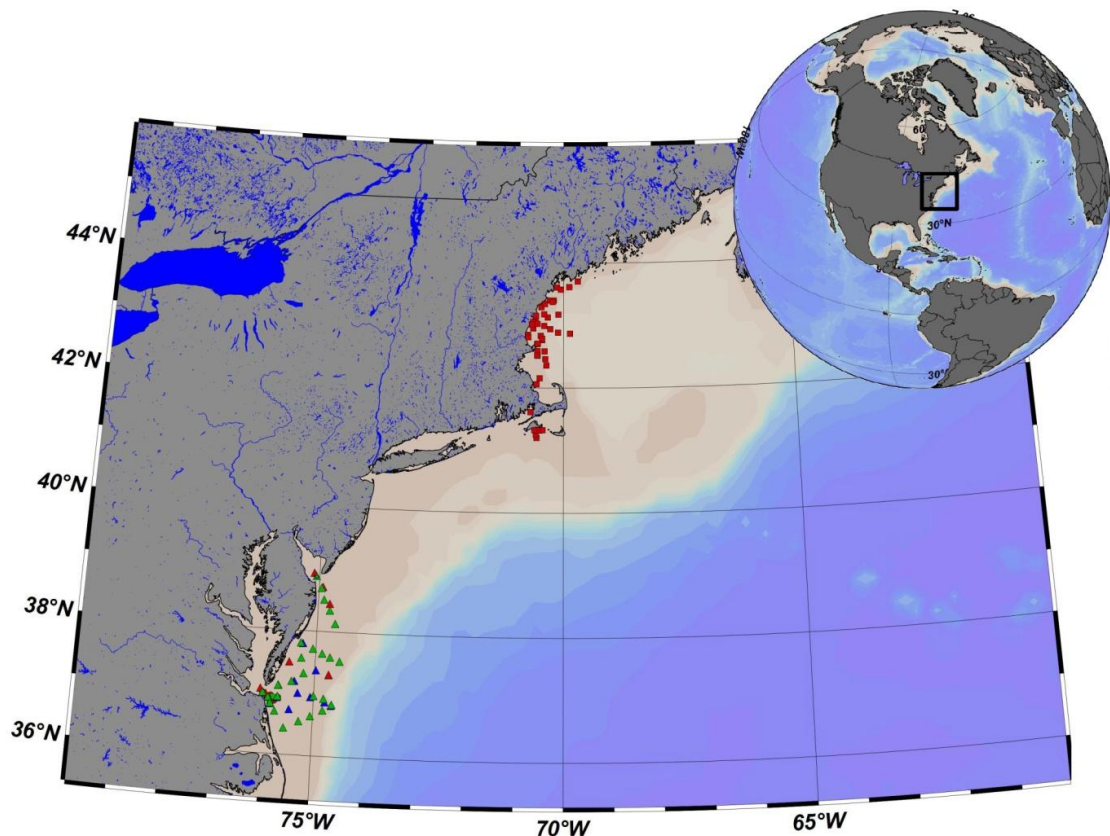


Figure 2.7. Localisation des échantillonnages réalisés au cours des différentes missions réalisées entre 2005 (vert), 2006 (bleu) et 2007 (rouge) le long de la côte Est américaine.

représente quant à elle une part moindre mais non négligeable de ces apports d'environ 15 à 20 % (Lebo et Sharp, 1993). Au sein du MAB, sous l'action du Gulf Stream, une importante partie de ces apports d'eau douce est advectée en mer (Churchill et Berger, 1998 ; Verity et al., 2002) suggérant ainsi que cette région est un important site d'export de carbone vers l'océan ouvert. Le Golfe du Maine est lui soumis d'une part à d'importants marnages mais également à une forte influence de la part des cours d'eau qui se jettent le long des côtes du Maine notamment au printemps. Cette zone est également soumise à de forts apports d'eau douce depuis le fleuve St-Laurent au Nord. La forte amplitude des marées dans cette zone géographique génère une épaisse couche de mélange qui distribue les forts apports en MOD d'origine terrigène sur une partie importante de la colonne d'eau (Brooks et Townsend, 1989). Cette zone subit également l'influence du Courant du Labrador dont la vitesse moyenne moyen est estimé à $262 (\pm 58) \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Ramp et al., 1985). Sous l'influence de l'Oscillation Atlantique Nord (NAO) ce courant est susceptible de

se propager dans le Golfe du Maine soutenant ainsi la production biologique par l'apport de nutriments (Drinkwater et Gilbert, 2004, Balch et al., 2004) entraînant ainsi de nombreuses efflorescences phytoplanctoniques notamment du coccolithophore *Emiliana huxleyi* (Balch et al., 1989).

Tableau 2.2. Synthèse des acquisitions d'échantillons de CDOM, DOC et Chla aux cours des différentes missions s'étant déroulées entre 2005 et 2007 le long de la côte Est américaine.

Site	Date	stations	Total
<i>Baie du Delaware</i>	BIOME 1 : 30 mars – 1 avril 2005	20	89
	BIOME 2 : 26 – 30 juillet 2005	19	
	BIOME 3 : 9 – 12 mai 2006	50	
<i>Baie de Chesapeake</i>	5 mai 2005	9	39
	3 novembre 2005	13	
	6 septembre 2007	17	
<i>Golfe du Maine</i>	BIOD01 : 26 – 30 avril 2007	15	46
	BIOD02 : 26 -28 mai 2007	18	
	BIOD03 : 6 – 8 juin 2007	13	

1.2.2. Le Delta du Rhône

Le jeu de données externes a également intégré des données issues d'échantillonnages réalisés par l'Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO, R. Sempéré et B. Charrière, comm. pers.) dans la Baie de Marseille et le Delta du Rhône entre décembre 2007 et avril 2009 (**Figure 2.8**, N = 17). La mer Méditerranée est une mer oligotrophe semi-fermée soumise à un fort taux d'ensoleillement au regard d'autres zones océaniques tempérées (Bishop et Rossow, 1991). Ces caractéristiques font que les eaux de la Méditerranée sont soumises à une forte pénétration du rayonnement solaire au sein de la colonne d'eau se répercutant sur la photochimie et la biologie de ses eaux (Tedetti et Sempéré, 2006). Le Rhône dont le débit moyen est estimé à $1700 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (Durrieu de Madron et al., 2003) et représente donc un fleuve majeur dans l'apport d'eau douce vers les eaux méditerranéennes. Sa contribution est estimée à environ 50 % de l'apport total d'eau douce en Méditerranée, favorisant

ainsi localement la production primaire du bassin occidental (Cruzado et Velasquez, 1990).

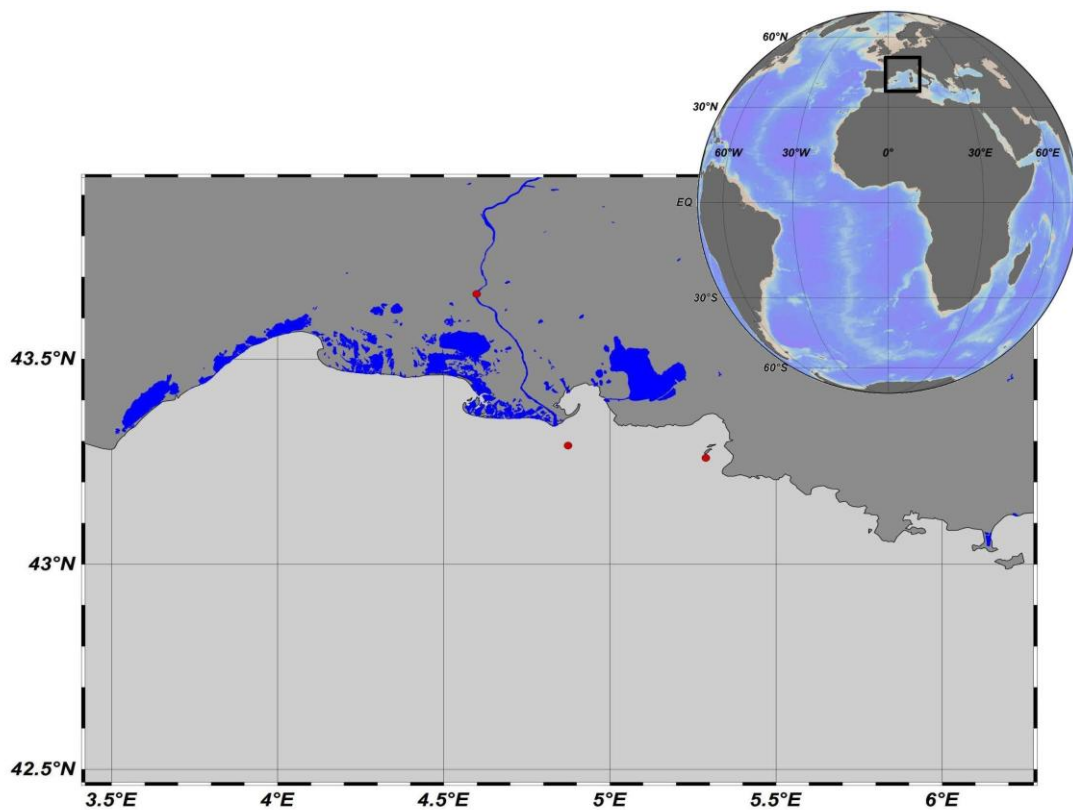


Figure 2.8. Localisation des trois stations de prélèvement de la Baie de Marseille et du Delta du Rhône ayant fait l'objet d'échantillonnages réguliers entre décembre 2007 et avril 2009.

1.2.3 La Baie de Marseille (SUNMEX)

D'autres données ($N = 24$, MIO, Comm. Pers., R. Sempéré et B. Charrière, Coll TOSCA MODOC) sont également issues d'échantillonnages dans la Baie de Marseille entre juillet 2013 et septembre 2014 (**Figure 2.9**). Elles sont associées au déploiement de la bouée bio-optique SUNMEX (www.mio.univ-amu.fr/sunmex). L'objectif de ce projet développé dans le cadre du programme de recherche en Méditerranée MERMEX est de mesurer en continu à l'aide de capteurs radiométriques l'éclairement atmosphérique atteignant la surface de l'océan ainsi que l'éclairement descendant et ascendant dans la colonne d'eau en sub-surface (2 m et 5 m) et les paramètres hydrologiques tels que la température et la salinité. En parallèle de ces mesures radiométriques, des paramètres biogéochimiques influençant la pénétration

du rayonnement lumineux dans la colonne d'eau, comme la fluorescence de la CDOM, la concentration en chlorophylle *a* et la rétrodiffusion des particules, sont aussi mesurées. Ces acquisitions sont également complétées par des mesures ponctuelles réalisées à partir d'échantillonnages discrets de l'absorption de la CDOM et des concentrations en DOC.

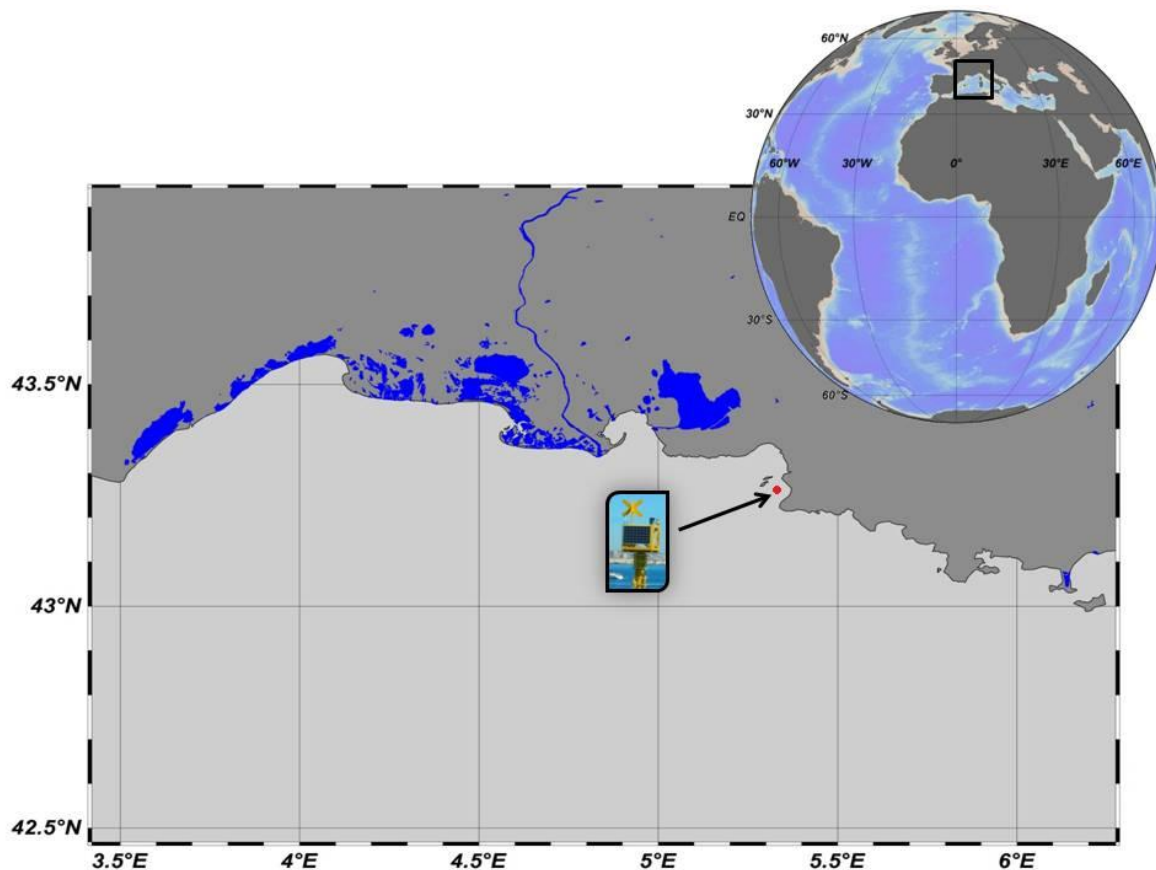


Figure 2.9. Localisation de la bouée bio-optique SUNMEX déployée dans la Baie de Marseille et du point de prélèvement des échantillons (www.mio.univ-amu.fr/sunmex).

1.2.4. La Nouvelle Calédonie

Enfin, le jeu de données externes a été complété avec des données issues du lagon Sud-Ouest de Nouvelle-Calédonie entre le 22 et le 29 novembre 2004 (**Figure 2.10**, N = 32, Comm. Pers : Emma Rochelle-Newall, IRD). Ce site côtier est fortement influencé par les apports terrigènes mais aussi par de nombreux rejets industriels et urbains (Mari et al., 2007). Les eaux de ce lagon sont faiblement profondes (< 20 m) et contrastent fortement avec les eaux oligotrophes qui les entourent. Les points

d'échantillonnage ont été choisis afin de suivre deux gradients partant de deux baies eutrophisées (Sainte-Marie et Grande Rade) à proximité de la ville de Nouméa. Cette eutrophisation des eaux de la Baie de Sainte-Marie (Est de Nouméa) est principalement d'origine urbaine et liée au rejet d'eaux usées alors que celle de la Baie de La Grande Rade (Ouest de Nouméa) est liée à des rejets industriels issus de l'industrie métallurgique. Ces activités anthropiques induisent d'importants apports continus de matière organique et inorganique.

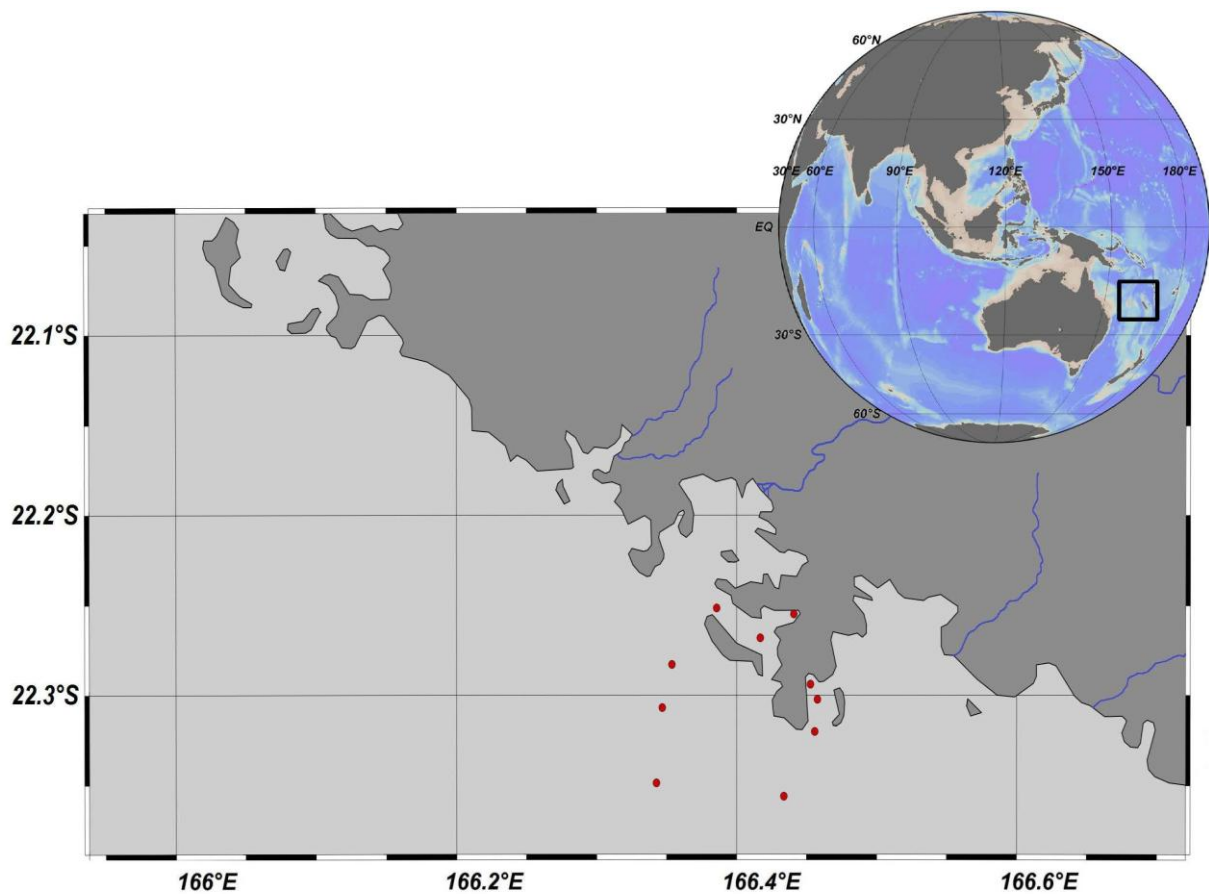


Figure 2.10. Carte des échantillonnages réalisés en Nouvelle-Calédonie entre le 22 et le 29 novembre 2004 (Mari et al., 2007). Ces échantillonnages se sont déroulés selon deux gradients côte-large à partir de la Baie de Sainte-Marie (Est) et de la Baie de La Grande Rade (Ouest).

Tableau 2.3. *Tableau récapitulatif de l'ensemble des données composant le jeu de données externes utilisé dans le cadre de cette étude (N = 247).*

<i>Site</i>	<i>Date</i>	<i>stations</i>	<i>Total</i>
<i>Baie du Delaware</i>	BIOME 1 : 30 mars – 1 avril 2005	20	89
	BIOME 2 : 26 – 30 juillet 2005	19	
	BIOME 3 : 9 – 12 mai 2006	50	
<i>Baie de Chesapeake</i>	5 mai 2005	9	39
	3 novembre 2005	13	
	6 septembre 2007	17	
<i>Golfe du Maine</i>	BIOD01 : 26 – 30 avril 2007	15	46
	BIOD02 : 26 -28 mai 2007	18	
	BIOD03 : 6 – 8 juin 2007	13	
<i>Delta du Rhône</i>	décembre 2007- avril 2009	17	17
<i>Baie de Marseille</i>	juillet 2013 – septembre 2014	24	24
<i>Nouvelle-Calédonie</i>	22 – 29 novembre 2004	32	32

2. Mesures en milieu contrôlé

2.1. Objectifs et problématique

Diverses études (Vodacek et al., 1997 ; Ferrari, 2000 ; Del Castillo et al., 2008 ; Mannino et al., 2008 ; Fichot et Benner, 2011 ; Vantrepotte et al., 2015) ont documenté la forte relation existant entre le coefficient d'absorption de la CDOM et la concentration en carbone organique dissous, en particulier dans les environnements côtiers dominés par les apports terrigènes. Cela souligne la possible utilisation du coefficient $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ comme proxy pour estimer la concentration en DOC depuis des mesures de terrain ou la télédétection couleur de l'eau. Toutefois, cette relation entre CDOM et DOC peut être considérablement modifiée ou altérée par une forte production autochtone de DOM en particulier suite à d'importants blooms phytoplanctoniques (Mannino et al., 2008).

Dans ce contexte, une série d'expériences en milieu contrôlé, a eu pour objet d'étudier spécifiquement la cinétique de production de CDOM et DOC lors d'un bloom phytoplanctonique, notamment celui de *Phaeocystis.globosa* qui se produit à la

période printanière dans les eaux de la Manche. Cet évènement est reconnu pour avoir un impact sur la dynamique régionale de la MOD à l'échelle régionale (Vantrepotte et al., 2007). En pratique ces mesures ont eu pour objectif (i) l'identification d'une signature optique caractéristique de cette production de MOD autochtone (ii) la paramétrisation de l'évolution du rapport $a_{\text{cdom}}/\text{DOC}$ lors d'une production biologique de DOM.

2.2. Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce dispositif expérimental en milieu contrôlé, des prélèvements d'eau de mer ont été réalisées dans les eaux côtières de la Manche orientale (50.8°N, 1.57°E) à bord du navire océanographique Sepia II (ISU/CNRS) au cours du printemps 2014 (22/04/14) afin de collecter les échantillons lors du pic d'abondance de *P.globosa* et ainsi de cibler précisément les processus relatifs à la dégradation de cette biomasse phytoplanctonique. L'eau de mer prélevée, a été maintenue pendant une durée de 45 jours en salle thermostatée à 17 °C dans 6 aquariums de verre d'une contenance de 60 litres préalablement nettoyés successivement avec un détergeant basique (extran®), une solution d'acide chlorhydrique (4%) et de l'eau ultra-pure. Les 6 aquariums ont été répartis dans deux conditions expérimentales différentes. Trois d'entre eux ont été placés sous conditions lumineuses (12 h/jour) en utilisant deux tubes de lumière froide (OSRAM, HO 80 W/865) placés à une distance maintenue constante de 25 cm par rapport à la surface de l'eau pour maintenir une irradiation de constante $200 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Figure 2.11**). Les trois autres aquariums ont quant à eux été placés à l'obscurité totale durant toute la période expérimentale. L'ensemble des dispositifs a été placé sous agitation modérée (70 trs/min) pendant 15 minutes toutes les 30 minutes afin de prévenir la sédimentation des organismes et des matières détritiques et particulaires. Cette agitation était activée pendant 15 minutes avant de réaliser les prélèvements pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons récoltés. Les dispositifs expérimentaux ont également été bâchés pour prévenir toute pollution lumineuse ainsi que la contamination par le dépôt éventuel d'aérosols.



Figure 2.11. Photographie des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'incubation de l'eau de mer. A gauche, le dispositif est équipé de deux tubes de lumière froide permettant de fournir un éclairage de $200 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Le dispositif de droite n'en étant pas équipé afin de maintenir les aquariums au noir.

Les prélèvements d'eau ont été réalisés tous les trois jours dans les aquariums à proximité de la surface ($\approx 5 \text{ cm}$) à l'aide de seringues d'une contenance de 100 ml rincées à l'eau ultra-pure. Avant de remplir les flacons de prélèvement, les seringues étaient rincées 3 fois avec l'échantillon. Les analyses de ces échantillons ont porté d'une part sur des paramètres biogéochimiques et optiques (CDOM, DOC, turbidité, concentration en sels nutritifs) et d'autre part sur des paramètres biologiques ancillaires (Abondance bactérienne, fluorescence in vivo de la chlorophylle *a*, concentration en chlorophylle *a*, abondance phytoplanctonique par cytométrie en flux et par fluorescence modulée des pigments).

3. Mesures des paramètres biogéochimiques

3.1. La matière organique dissoute

3.1.1. Préparation du matériel

L'étude de la matière organique dissoute nécessite de prendre de nombreuses précautions pour limiter les contaminations des échantillons mais aussi leur dégradation:

- port de gants en latex non poudrés.
- utilisation d'eau ultra-pure pour la préparation des solutions (acide, solution de calibration), le nettoyage de la verrerie et le remplissage des différents modules de l'analyseur TOC (haute qualité (résistivité ≥ 18.2 M Ω et traitée aux UV) afin de garantir une teneur en carbone la plus faible possible (≤ 10 $\mu\text{gC.L}^{-1}$).
- nettoyage des éléments de verrerie pour la filtration et le stockage des échantillons (**Figure 2.12**). Ce traitement consiste à placer ces éléments 6 heures dans des bains successifs d'eau du robinet, puis de détergent basique (extran®) ensuite d'acide chlorhydrique (4%) pour être enfin rincés à l'eau ultra-pure. Par la suite, ces éléments sont placés au four à 450 °C pendant 6 heures pour en éliminer les traces éventuelles de carbone tandis que les éléments ne pouvant pas y être placés au four sont disposés à l'étuve (50°C).

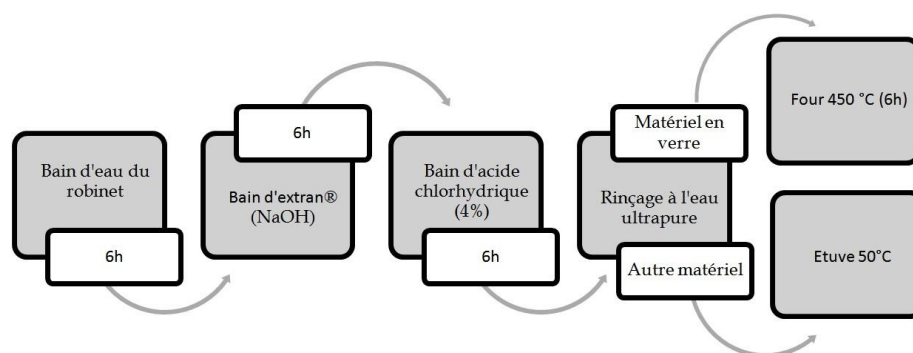


Figure 2.12. Schéma du protocole de préparation du matériel dédié à l'étude de la MOD.

3.1.2. Le Carbone organique dissous (DOC)

3.1.2.1. Prélèvement

La concentration en carbone organique dissous ([DOC], $\mu\text{mol.L}^{-1}$) est déterminée à partir d'échantillons d'eau de mer préalablement filtré au travers d'un filtre GF/F (Whatman) de porosité $0.7 \mu\text{m}$ préalablement décarboné (450°C , 6 h). La filtration est réalisée grâce à une unité de filtration sous vide (matériel en verre). Le vide exercé sur le système doit être inférieur à 5 mmHg afin de ne pas endommager les cellules phytoplanctoniques retenues sur le filtre, qui, lorsqu'elles sont soumises à une dépression trop importante sont susceptibles de relarguer des composés organiques. Une fois la filtration réalisée, le filtrat est stocké dans un flacon de 20 ml en verre ambré rincé préalablement deux fois avec l'échantillon. Afin de limiter l'altération de l'échantillon par l'activité biologique, celui-ci est ensuite acidifié avec $42.5 \mu\text{L}$ d'HCl (2 N) (pour obtenir un PH 2-3) et maintenu réfrigéré à 4°C jusqu'à leur analyse. Le protocole Suivi pour la préparation et l'analyse des échantillon est présenté dans l'annexe 1.

3.1.2.2. Méthodologie de l'analyse

La détermination de la concentration en carbone organique dissous des échantillons est définie par Oxydation du Carbone à Haute Température (HTCO). Cette mesure est réalisée à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (TOC) de type Shimadzu TOC-Vcsh (**Figure 2.13**). Afin d'analyser uniquement la fraction organique du carbone dissous, la méthode d'analyse employée est la NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) (**Figure 2.14**). Cette méthodologie est construite en plusieurs étapes permettant de ne considérer que cette fraction organique du carbone. Dans un premier temps, une solution d'HCl 2 N est ajoutée à l'échantillon à hauteur de 3 % du volume total dans le compartiment seringue afin d'éliminer la fraction inorganique du carbone (Carbonates et bicarbonates) la transformant ainsi en dioxyde de carbone. Dans un deuxième temps, un flux d'air purifié (air 5.0, exempt de dioxyde de carbone) est injecté pendant 1.5 minutes dans l'échantillon afin d'éliminer le CO_2 produit par l'ajout d'HCl. Une fois débarrassé de la fraction

inorganique du carbone, 100 μL de l'échantillon sont injectés dans le tube de catalyse. La catalyse est assurée dans un four à 680 $^{\circ}\text{C}$ par des billes d'aluminium enrobées de platine (catalyseur) disposées dans un tube de quartz. Ainsi, le carbone organique est transformé par combustion en dioxyde de carbone dont la migration dans le circuit d'analyse est assurée par un gaz vecteur (air 5.0). Le dioxyde de carbone produit lors de cette combustion passe ensuite à l'intérieur d'une cellule de détection à infrarouges permettant ainsi d'en évaluer le volume produit lors de la combustion.



Figure 2.13. Photographie de l'analyseur de carbone organique total de type Shimadzu TOC-Vcsh.

Chaque échantillon est analysé entre 3 et 5 fois pour garantir un coefficient de variation inférieur à 2 % entre les différentes mesures. Le blanc d'analyse de l'appareil est déterminé en réalisant un grand nombre d'injections d'eau ultra-pure (de 50 à 100) et la concentration moyenne dont la valeur doit être inférieure à 8 $\mu\text{molC.L}^{-1}$ est soustraite à la concentration déterminée de chaque échantillon analysé.

Afin de pouvoir attribuer un volume de dioxyde de carbone détecté par l'appareil à une concentration en carbone organique, une calibration est réalisée. Cette calibration est réalisée à partir d'une solution mère d'hydrogénophthalate de potassium de concentration 10 mg.L⁻¹ (KHP, C₈H₅KO₄, 47.05 % de carbone) à partir de laquelle sont réalisées des solutions filles de concentrations respectives : 0.5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 10 mg.L⁻¹. Ces différentes solutions filles de concentrations connues en carbone sont ensuite successivement analysées par l'appareil pour établir la courbe de calibration de l'appareil. Cette calibration permet de couvrir une gamme de concentration en carbone comprise entre 20 et 400 µmolC.L⁻¹. La calibration de l'appareil est renouvelée après chaque remplacement de catalyseur ou de bouteille de gaz vecteur. La validité de la calibration est évaluée de manière régulière (avant le début des analyses et tous les 6 échantillons) à partir d'échantillons de référence. Il s'agit d'eau de mer prélevée à grande profondeur (700-750 m) fournie par le Hansell Laboratory de l'Université de Miami. Ces échantillons de référence sont distribués avec une concentration certifiée déterminée par un consensus de laboratoire partenaires du programme CRM (Consensus Reference Materials ([41 – 45 µmol.L⁻¹]).

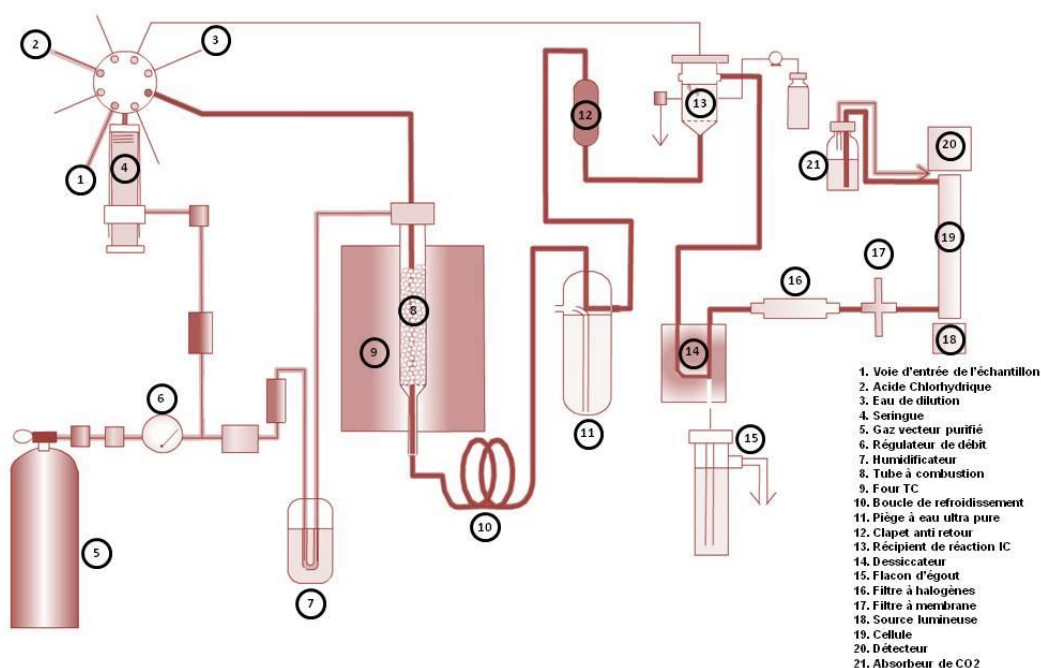


Figure 2.14. Schéma du circuit NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) du Shimadzu TOC-Vcsh et des différents éléments qui le compose.

3.1.2.3. Tests méthodologiques

L'impact des conditions de conservation sur la variabilité de la mesure de la concentration en DOC a été évalué lors d'un test méthodologique. Celui-ci avait pour but de définir si certaines conditions de conservation des échantillons entraînent une altération des échantillons et ainsi de définir la méthode de conservation optimale. Trois conditions de maintien des échantillons ont été testées, à température ambiante, au réfrigérateur (4 °C) et au congélateur (-25 °C) (**Figure 2.15**) et ce dans tous les cas à l'abri de la lumière pour éviter toute photodégradation. Pour chaque condition, les tests ont été conduits pendant 1 mois sur des échantillons acidifiés et non acidifiés avec de l'acide chlorhydrique (à hauteur de 0.1 % du volume final). L'étape d'acidification est en effet recommandée pour des périodes de conservation excédant une durée d'un mois afin de minimiser l'altération du DOC par l'activité biologique.

En pratique, des prélèvements d'eau de mer ont été effectués dans les eaux côtières à proximité de Wimereux (France, Pas-de-Calais). Les échantillons destinés à être placés au réfrigérateur et à température ambiante (12 échantillons) ont été prélevés le 03/04/13 tandis que ceux destinés à être congelés (12 échantillons) l'ont été le 22/04/13 (**Figure 2.15**). Une mesure de la concentration de chaque échantillon en DOC est réalisée avant de placer les échantillons dans leur condition respective à T_0 . Les échantillons étant destinés à être acidifiés sont quant à eux analysés avant et après l'ajout d'acide afin d'observer un impact éventuel de cet ajout. Par la suite, le suivi de l'évolution des concentrations en DOC dans les échantillons est réalisé chaque semaine pendant quatre semaines (T_1 , T_2 , T_3 , T_4) (**Figure 2.15**). Les échantillons congelés ne pouvant pas être recongelés, à chaque pas de temps d'analyse, trois d'entre eux ont été analysés de façon aléatoire. Afin d'évaluer si l'incorporation d'acide entraînait un biais par un ajout éventuel de carbone, des échantillons témoins ont également été réalisés. Il s'agit d'eau ultra-pure ayant été acidifiée et placée dans les mêmes conteneurs et conditions que les échantillons (**Figure 2.15**). L'erreur sur la répétabilité de la mesure (RSD) a également été évaluée. Cette mesure tiens compte de l'erreur instrumentale liée à l'incertitude sur les

volumes injectés et aux différentes instabilités de l'appareil. Dans le cas présent, elle a été évaluée à 1.84 %.

Les résultats obtenus (**Figure 2.16**) ont permis de définir que la fixation à l'acide associée à la réfrigération des échantillons à 4°C semble être la meilleure méthodologie à employer. En effet, cette méthode montre une forte stabilité de la concentration en DOC au cours du temps (**Figure 2.16**) avec faible évolution au cours du temps du pourcentage moyen de différence entre les échantillons et leur valeur moyenne à T_0 . En effet, cette valeur reste assez faible ($< 5\%$) tout au long de la période de test. Les autres méthodes montrent quant à elles une plus forte variabilité dans le temps. Cette méthode a donc été préférentiellement employée au cours des travaux présentés dans cette étude. La congélation montre elle aussi une relative stabilité dans le temps ($< 6\%$), mais toutefois, celle-ci est déconseillée, notamment pour les échantillons faiblement salés dont le contenu en MOD est susceptible de former des précipités lors de la décongélation entraînant un sous-dosage systématique du DOC (Petitjean et al., 2004, Yoro et al., 1999).

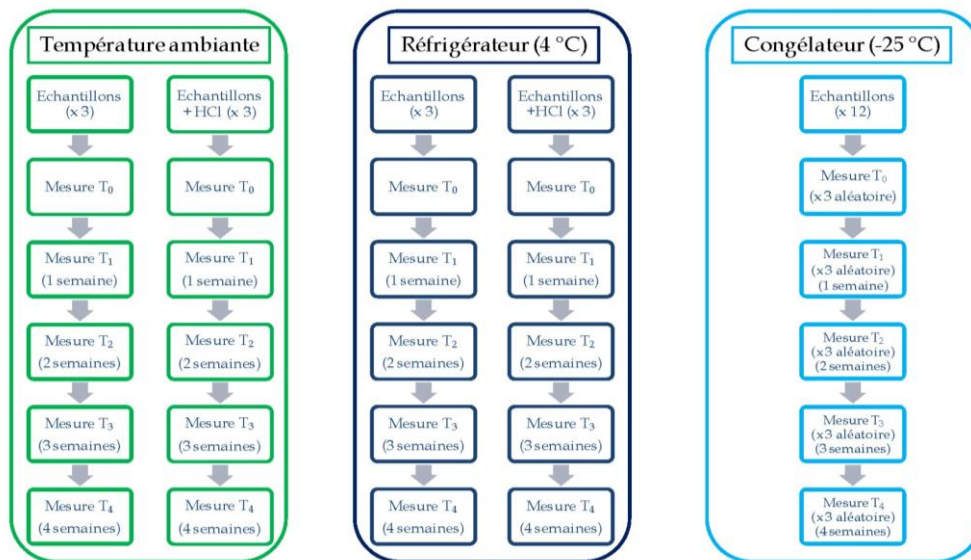


Figure 2.15. Schéma conceptuel du protocole expérimental employé pour évaluer la méthodologie à employer pour préserver au mieux les échantillons destinés à la détermination de la concentration en DOC. Trois conditions de maintien ont été testées, à température ambiante, en réfrigérant (4 °C) ou en congelant (-25 °C) les échantillons. Pour la conservation à température ambiante et au réfrigérateur, l'ajout d'acide chlorhydrique à hauteur de 0.1 % de l'échantillon a également été testé. Le nombre d'échantillons préparé ou analysé est reporté entre parenthèse.

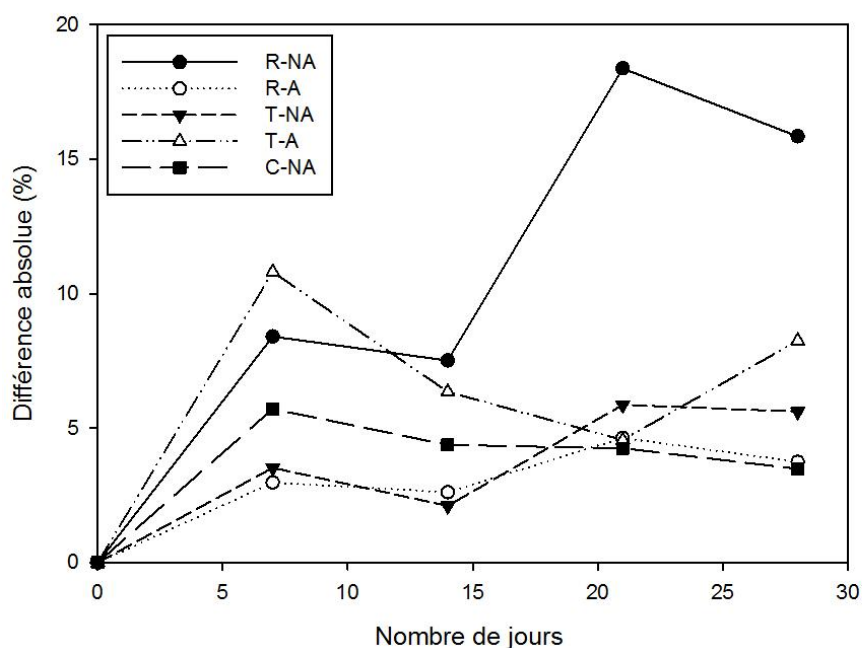


Figure 2.16. Evolution de la différence absolue (%) entre les concentrations en DOC observées dans les échantillons placés dans les différentes conditions (R = Réfrigéré, T = Température ambiante, C = Congelé, NA = Non acidifié, A = acidifié).

3.1.3. Absorption de la matière organique dissoute colorée

3.1.3.1. Prélèvement

Les spectres d'absorption de la CDOM sont réalisés à partir de 70 à 80 ml d'eau de mer filtrée au travers de filtres en polycarbonate de 0.22 μm de porosité (Millipore). La filtration est réalisée à l'aide d'une unité de filtration sous vide en polypropylène (préalablement immergée dans un bain d'acide chlorhydrique 4% pendant 6 heures puis soigneusement rincée à l'eau ultra-pure). Le vide exercé ne doit pas dépasser 5 mmHg. Les filtrats sont ensuite disposés dans des bouteilles en verre ambré de 60 ml préalablement nettoyées selon le protocole décrit en 2.4.1. et qu'on aura rincé auparavant à l'aide de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite stockés au réfrigérateur (4 °C) pour une durée n'excédant pas 2 à 3 semaines jusqu'à leur analyse. Le protocole de référence suivi pour la préparation et l'analyse des échantillons est présenté en annexe 2.

3.1.3.2. Méthodologie de l'analyse

Les mesures des propriétés d'absorption de la CDOM ($a_{\text{cdom}}(\lambda)$, m^{-1}) sont réalisées par spectrophotométrie et fournissent des informations d'ordre quantitatif (coefficient d'absorption) mais aussi qualitatif (pente spectrale du spectre d'absorption: origine allochtone/autochtone de la CDOM).

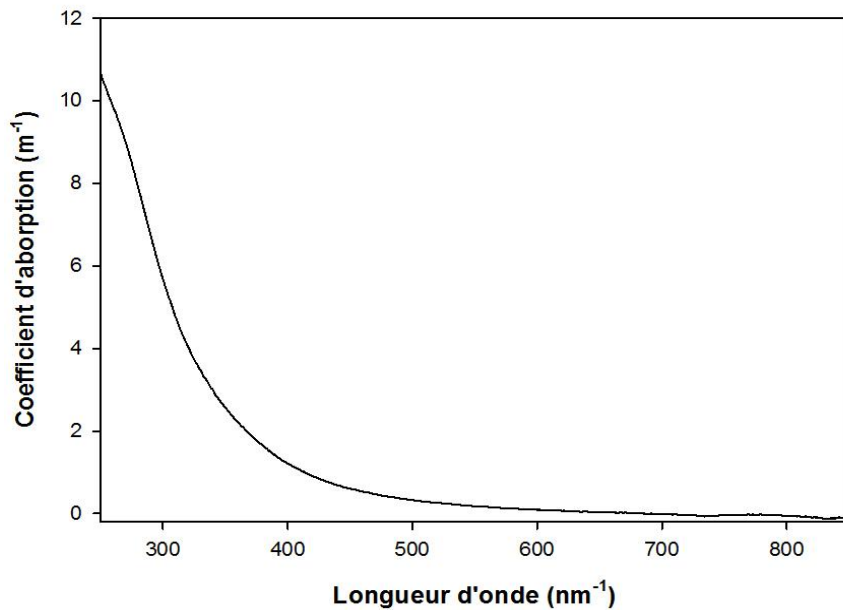


Figure 2.17. Exemple d'un spectre d'absorption de la CDOM obtenu par spectrophotométrie entre 250 et 800 nm.

Les mesures d' $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ sont effectuées selon le protocole NASA décrit par Mitchell et al (2003). En pratique, les échantillons sont placés à température ambiante une à deux heures avant l'analyse pour prévenir d'un biais lié à une différence de température entre l'échantillon et la référence employée (**Figure 2.17**). Les mesures d'absorbance de la CDOM sont effectuées chaque nanomètre entre 250 et 850 nm à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau (Shimadzu UV-2450). Ces analyses sont réalisées avec des cuves en quartz Suprasil de 10 cm de trajet optique dont l'une est remplie avec l'échantillon et l'autre avec la référence, ici de l'eau ultra-pure. La mesure d'absorbance, $A(\lambda)$ est réalisée à chaque nanomètre est ensuite convertie en

coefficient d'absorption ($a_{\text{cdom}}(\lambda)$, m^{-1}) afin d'établir les spectres d'absorption de la CDOM (**Figure 2.17**) selon la loi de Beer-Lambert en suivant l'équation :

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = 2.303 \cdot A(\lambda)/L \quad \text{Eq. (2.1)}$$

où $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ (m^{-1}) est le coefficient d'absorption de la CDOM à la longueur d'onde λ , $A(\lambda)$ l'absorbance de la CDOM à la longueur d'onde λ et L la longueur en mètre du trajet optique de la cuve de quartz, ici 0.1 m.

Une correction de ligne de base est appliquée à chaque spectre. Cette correction consiste à soustraire à l'ensemble du spectre la valeur moyenne du coefficient d'absorption dans le rouge ([680 – 690 nm], (Babin et al., 2003) là où l'absorption de la CDOM est considérée comme théoriquement nulle (Pegau et al., 1997).

En complément de la mesure du coefficient d'absorption, qui donne une information quantitative du CDOM, la pente spectrale des spectres d'absorption, S_{cdom} (nm^{-1}), a également été calculée dans diverses gammes spectrales. Les différentes gammes choisies correspondent à celles déjà proposées par différents auteurs comme potentielle proxy pour obtenir des informations sur l'origine et la composition de la CDOM (Blough et Del Vecchio, 2002, Fichot et Benner, 2011). En effet, sur de certaines gammes spectrales spécifiques, les valeurs de S_{cdom} varient en fonction des proportions relatives de matières fulviques et humiques mais aussi en fonction de l'aromaticité des substances qui composent la CDOM (Helms et al., 2008). Les phénomènes de photo-dégradation ou de dégradation bactérienne ont également un impact sur les valeurs de S_{cdom} . La pente spectrale de la CDOM dans une gamme spectrale $[\lambda_0 - \lambda]$ est décrite par l'équation suivante (Bricaud et al., 1981) :

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = a_{\text{cdom}}(\lambda_0) \exp^{-S_{\text{cdom}}(\lambda - \lambda_0)} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

avec $a_{\text{cdom}}(\lambda)$, le coefficient d'absorption de la CDOM (m^{-1}) à la longueur d'onde λ , $a_{\text{cdom}}(\lambda_0)$ le coefficient d'absorption de la CDOM à la longueur d'onde de référence λ_0 et S_{cdom} la pente spectrale du spectre d'absorption (nm^{-1}) dans la gamme spectrale $[\lambda_0 - \lambda]$ avec $\lambda_0 < \lambda$.

Dans le cadre de cette étude, les pentes spectrales ont été calculées en réalisant une régression linéaire (transformation logarithmique) dans les différentes gammes spectrales considérées ([275-295 nm], [320-412nm], [370-440 nm], [400-500 nm], [350-500 nm]).

3.1.3.3. Tests méthodologiques

Actuellement, le seuil de rétention de 0.22 μm est considéré comme étant la limite conventionnelle pour séparer la matière dissoute de la matière particulaire (Ferrari, 2000). Toutefois, les filtres les plus couramment employés pour réaliser les filtrations telles que celles dédiées à l'étude du DOC sont des filtres en fibre de verre de type GF/F possédant un seuil de rétention de 0.7 μm . Les filtres en fibre de verre sont préférentiellement utilisés car ils présentent l'avantage de pouvoir subir un traitement thermique afin d'être débarrassés du carbone qu'ils présentent à l'inverse des filtres en polycarbonate de 0.22 μm de porosité. De ce fait, un test méthodologique a été réalisé pour observer s'il existait une fraction de la DOM comprise entre 0.22 et 0.7 μm susceptible de biaiser les relations entre les propriétés optiques du CDOM ($a_{\text{cdom}}(\lambda)$ ou S_{cdom}) et les concentrations en DOC. En pratique, des mesures par spectrophotométrie ont été réalisées selon le protocole décrit en 2.4.1.c sur des échantillons filtrés sur des filtres de 0.22 μm de porosité mais aussi sur des échantillons filtrés au travers de filtres de 0.7 μm de porosité issus des mêmes prélèvements. Les échantillons sélectionnés (N =143) pour réaliser ce test sont issus d'échantillonnages de types d'eau variés. Ils ont concernés les eaux côtières de la Manche et de la Guyane française mais aussi des échantillonnages ponctuels dans certains cours d'eau proches de Boulogne sur mer (**Tableau 2.4**).

Les différences entre les mesures réalisées sur les deux types d'échantillons montre un faible pourcentage de différence (< 10% en moyenne) quel que soit le type d'eau échantillonné (Guyane française, Manche, cours d'eau) confirmant les observations de Ferrari (2000). Seuls les échantillons prélevés dans les eaux côtières de la Manche durant la période de bloom printanier présentent un pourcentage de

Tableau 2.4. *Provenance des échantillons sélectionnés pour la réalisation du test méthodologique.*

<i>Site</i>	<i>Date</i>	<i>stations</i>	<i>Total</i>
<i>Guyane Française</i>	17 - 21 octobre 2010	24	24
<i>Manche</i>	DYPHYRAD : 17 février 2012 - 10 juin 2014	86	86
<i>Cours d'eau</i>	Canche : 23 février 2012	13	33
	Authie : 23 mars et 05 avril 2012	30	

différence relativement important voisin de 22 % entre les mesures d' $a_{\text{cdom}}(\lambda)$. Concernant l'évaluation de la pente spectrale S_{cdom} , cette différence est variable selon la gamme d'étude. Seules $S_{300-350}$ montre une sensibilité à la filtration qui de 12.35 %. De manière générale, la fraction filtrée sur des filtres de 0.22 μm de porosité bien que représentative de la fraction analysée lors des analyses des concentrations en DOC, alors qu'un biais potentiel peut exister en période de bloom printanier. Cette différence plus importante observée lors du bloom printanier pourrait résulter de la présence d'une biomasse plus importante en bactéries au sein du milieu ou au relargage de composés par la biomasse phytoplanctoniques dont la taille serait comprise entre 0.7 et 0.22 μm mais toutefois, cette hypothèse reste à vérifier.

La validité de la cohérence entre les deux fractions récoltées ayant été évaluée, par souci de conformité avec les nombreuses études portant sur les relations entre les propriétés optiques de la CDOM et [DOC], la filtration utilisée pour les mesures d'absorption de la CDOM ont été réalisées avec des filtres de 0.22 μm de porosité (e.g. Mannino et al., 2008; Mueller et al., 2003; Swan et al., 2013 ; Ziegler et Benner, 2000).

4. Paramètres ancillaires

Plusieurs types de données hydrologiques, biogéochimiques, ou optiques complémentaires ont été considérées dans cette étude notamment afin de pouvoir expliquer la dynamique en DOC et CDOM observée dans les différents sites ateliers.

4.1. Données hydrologiques

Les profils verticaux de salinité (psu), de température (°C) et d'éclairement du PAR (intégré entre 400 et 700 nm, $\mu\text{E.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ont été réalisés à l'aide d'une sonde CTD (Conductivity-Temperature-Depth) de type Seabird SBE 25 équipée d'un capteur PAR (Li-Cor Li-193SA).

4.2. Mesures optiques

4.2.1. Mesure de la réflectance marine

Les mesures de réflectance marine ont été réalisées à l'aide de radiomètres hyperspectraux de type TriOS RAMSES-ACC-VIS (X. Mériaux, LOG) tous les deux nanomètres entre 320 et 950 nm. La réflectance marine est décrite comme suit (Mueller, 2003):

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_w(\lambda)}{E_d(0^+, \lambda)} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

ou $R_{rs}(\lambda)$ est la réflectance à la longueur d'onde λ en Sr^{-1} , $L_w(\lambda)$ est la radiance remontant de la colonne d'eau en W.m^{-2} et $E_d(0^+, \lambda)$ l'irradiance de surface en W.m^{-2} .

4.2.2. Le coefficient diffus d'atténuation

Des profils d'éclairement ont été réalisés à l'aide de radiomètres hyperspectraux TRIOS permettant d'évaluer la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Ces appareils permettent d'effectuer cette mesure pour des longueurs d'onde comprises entre 320 et 950 nm avec une résolution spectrale de 2 nm. Ainsi, ces mesures ont permis de calculer le coefficient diffus d'atténuation $K_d(z, \lambda)$ (m^{-1}) qui

permet de quantifier l'éclairement incident ainsi que d'évaluer la profondeur de la zone euphotique. Il est défini par une décroissance exponentielle de l'irradiance $E_d(z, \lambda)$ avec la profondeur et est décrit par l'équation (Mobley, 1994) :

$$K_d(z, \lambda) = - \frac{1}{E_d(\lambda)} \cdot \frac{dE_d}{dz} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Avec $K_d(z, \lambda)$ (m^{-1}) le coefficient diffus d'atténuation à la profondeur z et à la longueur d'onde λ , $E_d(\lambda)$ l'irradiance ascendante ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) et dz la hauteur de la colonne d'eau (m^{-1}).

4.2.3. Fluorescence *in situ* de la CDOM et de la Chlorophylle *a*

La distribution verticale du CDOM a été mesurée par fluorescence (ECO FLCDRT Wet Labs, réception 460 nm excitation: 370 nm, 8Hz).

La distribution de la chlorophylle *a* au sein de la colonne d'eau a également été mesurée à l'aide d'une sonde de fluorescence de type ECO FLRT (Wet Labs; réception 595 nm, excitation: 518 nm, 8 Hz).

4.3. Détermination de la concentration en chlorophylle *a*

La mesure de la teneur en chlorophylle *a* est utilisée comme indicateur de la biomasse phytoplanctonique en milieu marin. Dans le cadre de cette étude, des mesures de la concentration en Chl*a*, ont été réalisées dans le cadre des missions de terrain mais également dans le cadre des expériences menées en milieu contrôlé. La méthode employée ici a été la détermination de la chlorophylle *a* par fluorimétrie élaborée par Yentsch et Menzel en 1963. Elle utilise la propriété de la chlorophylle *a* à émettre une fluorescence rouge lorsqu'elle est excitée par de la lumière bleue ou ultra-violette.

Cette mesure est réalisée à partir d'échantillons d'eau de mer un volume d'eau de mer connu (V_f , L) est filtré au travers d'un filtre GF/F (0.7 μm de porosité) par aspiration sous vide (vide < 150 mmHg). Une fois la filtration réalisée, l'unité de

filtration est soigneusement rincée avec de l'eau de mer fraîchement filtrée et de salinité identique. Le filtre est ensuite récupéré et placé au surgélateur à -80 °C. L'extraction est réalisée à l'abri de la lumière et de la chaleur, les filtres sont placés dans des tubes en verres et broyés manuellement avec une baguette en verre dans 3 ml d'une solution d'acétone à 90 %. 3 ml d'acétone à 90 % sont ensuite rajoutés dans chaque tube pour obtenir un volume d'extraction (V_e , ml) de 6 ml. Les tubes sont ensuite placés une nuit au réfrigérateur à 4 °C. Suite à cette étape, les tubes sont centrifugés une première fois 5 min à 3000 trs/min dans une centrifugeuse réfrigérée à 4 °C. Ensuite les morceaux de filtres s'étant déposés sur les parois du tube sont remis en suspension et une nouvelle centrifugation est réalisée pendant 10 minutes. Le surnageant de chaque tube est alors prélevé pour en déterminer la fluorescence (F_o) à l'aide du fluorimètre (Turner-Designs 10) préalablement calibré avec des solutions acétoniques (90%) de concentration connue en chlorophylle *a* purifiée (Sigma Aldrich). Suite à cette mesure, 50 µl d'acide chlorhydrique (0.3 N) sont ajoutés à l'échantillon. Trois minutes après l'ajout d'acide, une nouvelle mesure de fluorescence est réalisée afin de déterminer la fluorescence F_a de l'échantillon. La justesse des mesures est vérifiée chaque jour à l'aide d'un standard solide de chlorophylle (Turner Designs 10-AU-904). Une fois les fluorescences F_o et F_a mesurées, les concentrations en chlorophylle *a* et en phaeopigments *a* des échantillons peuvent alors être déterminées en appliquant les équations de Holm-Hansen (1965) et de Lorenzen (1967) :

$$[Chla] = K \times \frac{R_{max}}{(R_{max} - 1)} \times (F_o - F_a) \times \frac{V_e}{1000 \times V_f} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

$$[Phaeoa] = K \times \frac{R_{max}}{(R_{max} - 1)} \times (R_{max} \cdot F_o - F_a) \times \frac{V_e}{1000 \times V_f} \quad \text{Eq. (2.6)}$$

avec $[chl a]$ et $[Phaeo a]$, les concentrations respectives de l'échantillon en chlorophylle *a* et phaeopigments *a* (µg.L⁻¹), F_o la fluorescence de l'échantillon avant acidification, F_a la fluorescence de l'échantillon acidifié, V_e le volume de l'extrait acétonique en millilitres, V_f le volume d'eau de mer filtré en litres, K la pente de la droite de calibration de l'appareil et R_{max} le rapport d'acidification maximum (correspondant à la moyenne des rapports F_o/F_a de toutes les solutions de calibration utilisées).

4.4. Abondance phytoplanctonique par cytométrie en flux

Des évaluations de l'abondance phytoplanctonique ont été réalisées à partir de mesures par cytométrie en flux (SFCM, Cytobuoy) selon le protocole décrit par Bonato et al (2015).

4.5. Abondance du phytoplancton par fluorescence spectrale

L'abondance des différents groupes phytoplanctoniques présents dans les échantillons d'eau de mer récoltés a également été étudiée par mesure de fluorescence spectrale à l'aide d'un fluorimètre spectral de type FluoroProbe (bbe-Moldaenke). Dans le cadre de cette étude, l'empreinte spécifique de l'haptophyte *P.globosa* développée par Houliez et al (2014) afin d'apprécier plus finement les changements dans la composition de la communauté phytoplanctonique notamment dans l'abondance de cette algue.

4.6. Abondance des bactéries hétérotrophe

L'abondance des bactéries hétérotrophes a été mesurée par cytométrie en flux selon le protocole de Marie et al (1997) au sein de la plateforme PRECYM de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO). Ces mesures ont été réalisées à partir d'échantillons d'eau de mer (3 ml) fixés au formaldéhyde à hauteur de 2 % du volume total. Suite à la fixation, les échantillons ont été immergés dans l'azote liquide puis placés au surgélateur (-80 °C) jusqu'à l'analyse.

4.7. Mesure de la concentration des sels nutritifs

Les échantillons destinés à la mesure de la concentration en sels nutritifs ont été congelés directement (-25 °C) suite au prélèvement. Les mesures des concentrations en sels nutritifs (NO_3^- , NO_2^- , Si(OH)_4 , PO_4^{3-}) ont été réalisées suivant la méthode d'Aminot et Kérouel (2007) avec un autoanalyseur de sels nutritifs en flux continu de type Alliance Integral Futura Atoanalyzer II.

Chapitre 3

Dynamique de la CDOM et du DOC dans les sites ateliers

Au sein des eaux côtières, les apports terrigènes représentent une source importante de CDOM et de DOC. Toutefois, de manière saisonnière, la prédominance de ces apports peut être pondérée par une production autochtone de MOD d'origine biologique (Nelson et al., 1998 ; Bricaud et al., 1981 ; Rochelle-Newall et al., 1999 ; Mannino et al., 2008). La dynamique du CDOM et du DOC a été appréhendée via des échantillonnages réalisés dans trois sites côtiers fortement contrastés. Les sites considérés sont les eaux côtières de la Manche, de Guyane française et du Vietnam. Les objectifs de ce chapitre visent :

- (i) à caractériser les gammes de variations des concentrations en DOC et des propriétés optiques de la CDOM dans chacun de ces trois sites à différentes échelles (e.g. saisonnière, axe côte-large),
- (ii) à définir les facteurs environnementaux permettant d'expliquer la variabilité observée dans chacun des trois sites,
- (iii) à caractériser la variabilité dans la relation $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC en réponse à la dynamique du CDOM et du DOC observée dans chacun des trois sites.

Cette stratégie d'échantillonnage a permis de récolter des échantillons permettant de couvrir une large gamme de variation des paramètres d'intérêt et ainsi d'intégrer cette étude dans un contexte plus général via l'identification des caractères pouvant être communs à ces sites malgré leur apparente dissimilarité.

1. Dynamique de la CDOM et DOC dans les eaux côtières de la Manche orientale

1.1. Variabilité spatio-temporelle

Afin d'apprécier finement la distribution spatio-temporelle du CDOM et du DOC dans les eaux côtières de la Manche, un échantillonnage régulier a été réalisé entre le 03/02/12 et le 10/06/14 le long d'une radiale côte-large.

Tableau 3.1. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des échantillonnages réalisés entre 2012 et 2014 dans les eaux côtières de la Manche.*

<i>Paramètre</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Min-Max</i>
$a_{\text{cdom}}(412) \text{ (m}^{-1}\text{)}$	0.219 ± 0.075	0.065 – 0.51
$a_{\text{cdom}}(350) \text{ (m}^{-1}\text{)}$	0.496 ± 0.17	0.241 – 1.367
$[\text{DOC}] \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$	97.67 ± 22.88	60.22 – 158.18
$S_{275-295} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	0.0226 ± 0.0024	0.0117 – 0.0351
$S_{350-500} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	0.0157 ± 0.0029	0.0106 – 0.0399
$a^*_{\text{cdom}}(412) \text{ (m}^2.\text{mmol}^{-1}\text{)}$	0.00225 ± 0.00059	0.000737 – 0.00373
$a^*_{\text{cdom}}(350) \text{ (m}^2.\text{mmol}^{-1}\text{)}$	0.0051 ± 0.00118	0.00255 – 0.00957
$\text{Chla} \text{ (}\mu\text{g.L}^{-1}\text{)}$	4.77 ± 2.73	0.82 – 11.29
<i>Salinité (psu)</i>	33.78 ± 2.04	18.4 – 35

L'étude de la distribution de la salinité au cours des différentes campagnes d'échantillonnages a fait apparaître des valeurs comprises entre 18.4 à 35 psu. Les résultats obtenus ont permis de distinguer une forte variabilité saisonnière dans les caractéristiques hydro-biologiques de la zone d'étude (**Tableau 3.1**). Ainsi, il a été possible d'identifier une période automne/hiver (d'octobre à début mars) et une période printemps/été (de mars à fin septembre). Durant la période automne/hiver la salinité (**Figure 3.1 a**) est distribuée selon un gradient croissant de la côte vers le

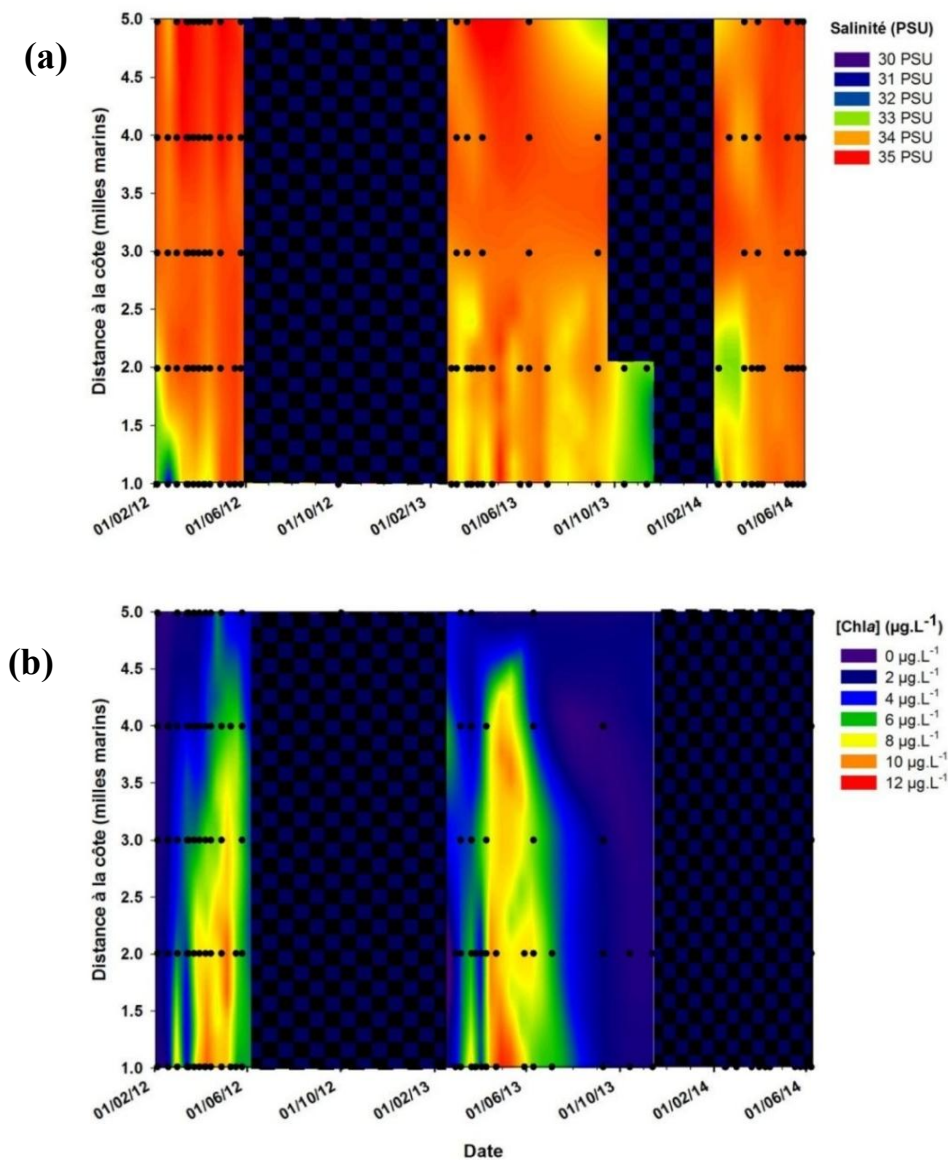


Figure 3.1. Evolution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Manche (a) de la salinité et de (b) la concentration en chlorophylle a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour la période allant de février 2012 à juillet 2014.

large. Cette période est aussi marquée par des épisodes de forte diminution des valeurs de salinité (< 33 psu) notamment au point le plus côtier. Elle contraste avec la période printemps/été où une relative homogénéité des valeurs de salinité est observée, de manière générale les valeurs observées sur l'ensemble des points d'échantillonnage sont supérieures à 34 psu. Ce patron de distribution saisonnière de la salinité répond à celui retrouvé dans le débit des cours d'eau bordant la zone d'échantillonnage (i.e. Le Wimereux et la Slack, **Figure 3.2**) marqué par une période

automne/hiver caractérisée par d'important débits ($> 7\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) contrastant avec une période printanière et estivale où cette décharge est minimale ($< 2\text{m}^3.\text{s}^{-1}$).

L'étude des concentrations en chlorophylle *a* fait également apparaître une variabilité saisonnière dans leur distribution (**Figure 3.1 b**). Durant la période hivernale, les valeurs observées sont relativement basses ($< 2\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$) et distribuées de manière uniforme le long du gradient côte-large. A l'inverse, au début de la période printanière (mars) une forte augmentation des concentrations en chlorophylle *a* est observée. Celles-ci augmentent graduellement au cours de la saison pour atteindre des valeurs supérieures à $12\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$. Cette augmentation en Chl*a* correspond à l'efflorescence algale printanière classiquement observée dans cette zone d'étude (Brunet et al., 1996 ; Brylinski et al., 1996 ; Breton et al., 2000) notamment caractérisée par le développement de diatomées puis de la prymnésiophyte *P.globosa*. Les fortes concentrations sont en particulier observées à la côte et tendent à diminuer vers le large. Le point le plus distant de la côte semble peu affecté par les précédentes modulations saisonnières avec des concentrations en Chl*a* restant inférieures à $4\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ tout au long de la période printanière.

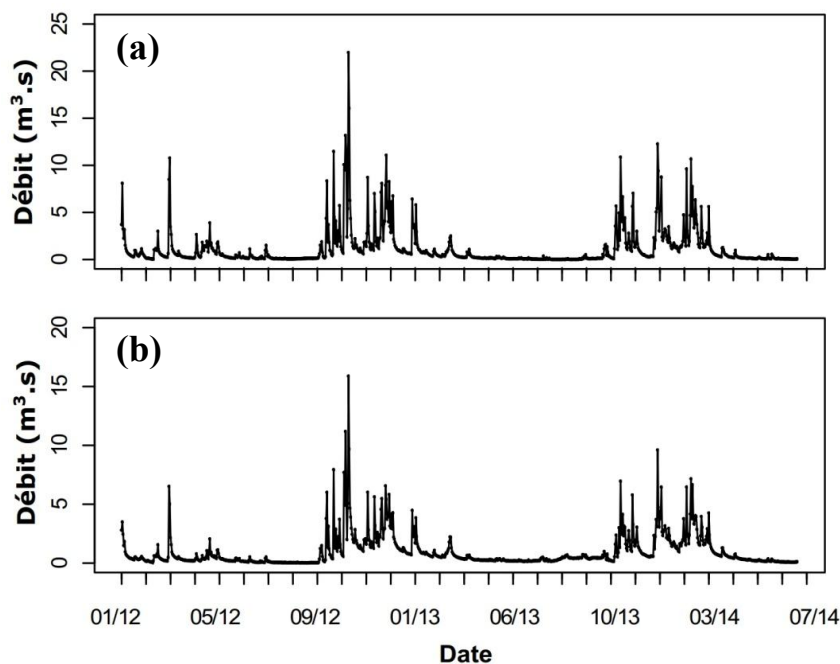


Figure 3.2. Débits instantanés du Wimereux (a) et de la Slack (b) enregistrés de janvier 2012 à juillet 2014. Source : DREAL-Nord-Pas-de-Calais.

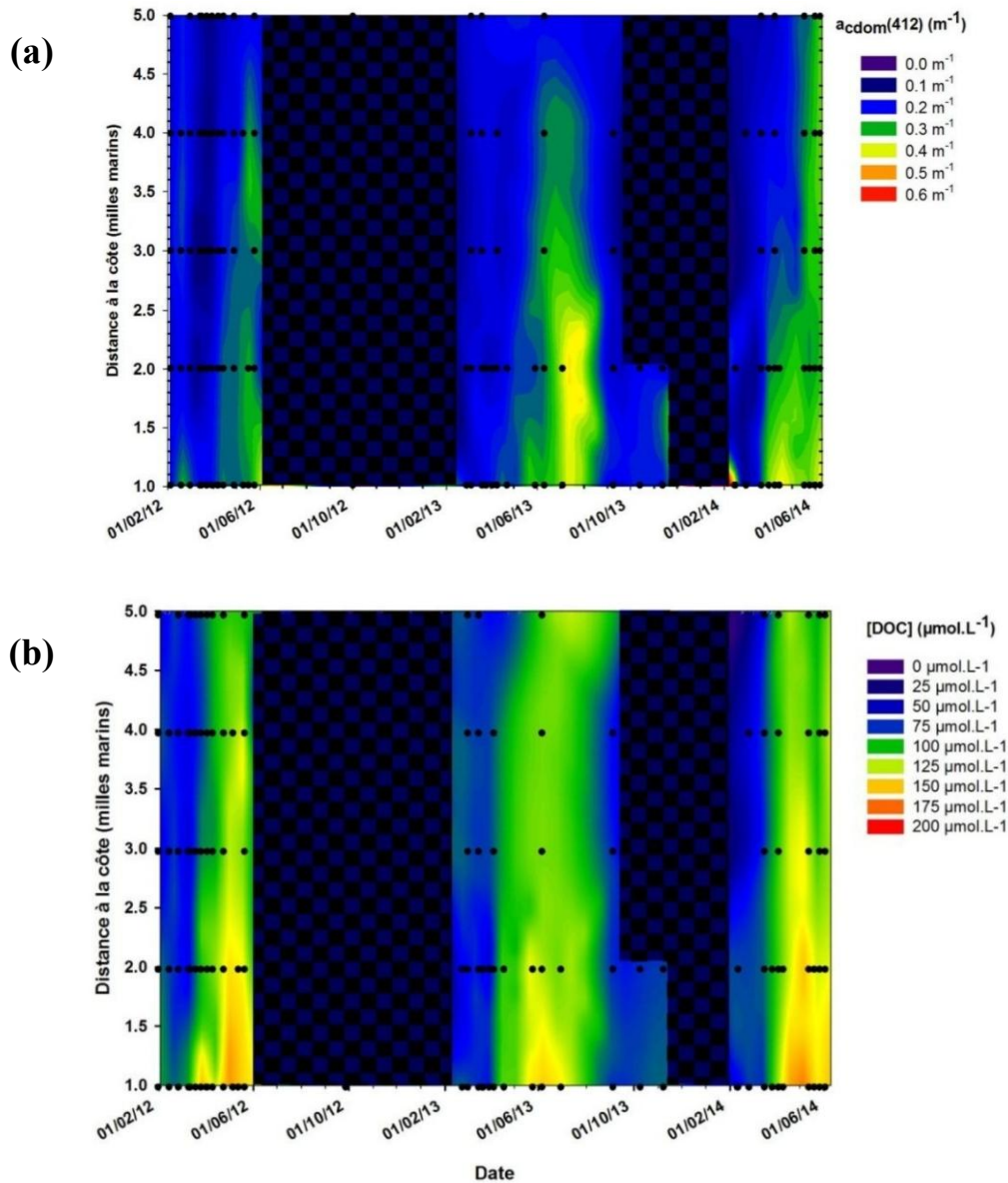


Figure 3.3. Evolution spatio-temporelle (a) de $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) et (b) de $[\text{DOC}]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les eaux côtières de la Manche orientale pour la période de février 2012 à juillet 2014.

La distribution du coefficient d'absorption de la CDOM à 412 nm ($a_{\text{cdom}}(412)$, m^{-1}) a fait apparaître une gamme de variation comprise entre 0.065 et 0.51 m^{-1} . Les valeurs observées montrent elles aussi une forte variabilité saisonnière (**Figure 3.3 a**). Un fort contraste existe notamment pour les valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ entre la période automne/hiver (octobre - février) et la période printemps/été (mars - septembre). Durant la période automne/hiver, la distribution de $a_{\text{cdom}}(412)$ présente une forte disparité dans l'axe côte-large avec des valeurs supérieures à 0.5 m^{-1} la côte et inférieures à 0.15 m^{-1} au large (**Figure 3.3 a**). Cette période contraste fortement avec

celle du printemps/été ou une forte augmentation des valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ est observée ($a_{\text{cdom}}(412) > 0.5 \text{ m}^{-1}$, **Figure 3.3 a**) pour l'ensemble des points d'échantillonnage. On note cependant que l'échantillonnage réalisé n'a probablement pas permis de capturer les situations pendant lesquelles les apports terrigènes hivernaux étaient les plus forts et que nous ne possédons qu'une vision parcellaire de cette période hivernale (Vantrepotte et al., 2007).

Les concentrations en carbone organique dissous montrent en Manche orientale des valeurs comprises entre 60.22 et 158.18 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (**Figure 3.3 b**). De manière générale un patron de distribution identique à celui de $a_{\text{cdom}}(412)$ est retrouvé. En effet, durant la saison automne/hiver, les fortes valeurs de [DOC] ($> 100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sont identifiées dans les eaux les plus proches de la côte tandis que les faibles valeurs ($< 60 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sont caractéristiques des eaux du large. A l'arrivée du printemps, tout comme pour $a_{\text{cdom}}(412)$, une forte augmentation des valeurs de [DOC] est observée pour l'ensemble des masses d'eau. Les concentrations mesurées sur l'ensemble des points d'échantillonnage passent ainsi à des valeurs supérieures à 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ au large alors que celles-ci dépassent les 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (**Figure 3.3 b**) à la côte. Les valeurs de [DOC] restent élevées durant tout l'été avant de diminuer à l'approche de l'automne (mois d'octobre).

La pente spectrale $S_{275-295}$ a également été considérée lors de ce suivi. Les valeurs obtenues durant cette étude ont montré une gamme de variation comprise entre 0.0147 et 0.289 nm^{-1} . Tout comme $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC], $S_{275-295}$ est distribuée le long d'un gradient côte-large. Toutefois, à l'inverse de ces deux précédents paramètres, les valeurs de $S_{275-295}$ sont plus faibles à la côte ($S_{275-295} < 0.022 \text{ nm}^{-1}$) et augmentent progressivement vers le large pour atteindre des valeurs supérieures à 0.026 nm^{-1} (**Figure 3.4 a**). Ce paramètre ne semble pas montrer de variabilité saisonnière claire, mais toutefois, durant la période automne/hiver, des épisodes de forte diminution de $S_{275-295}$ ($< 0.019 \text{ nm}^{-1}$) sont fréquemment observés à la côte (**Figure 3.43 a**). Ces épisodes sont moins fréquents durant la période printemps/été.

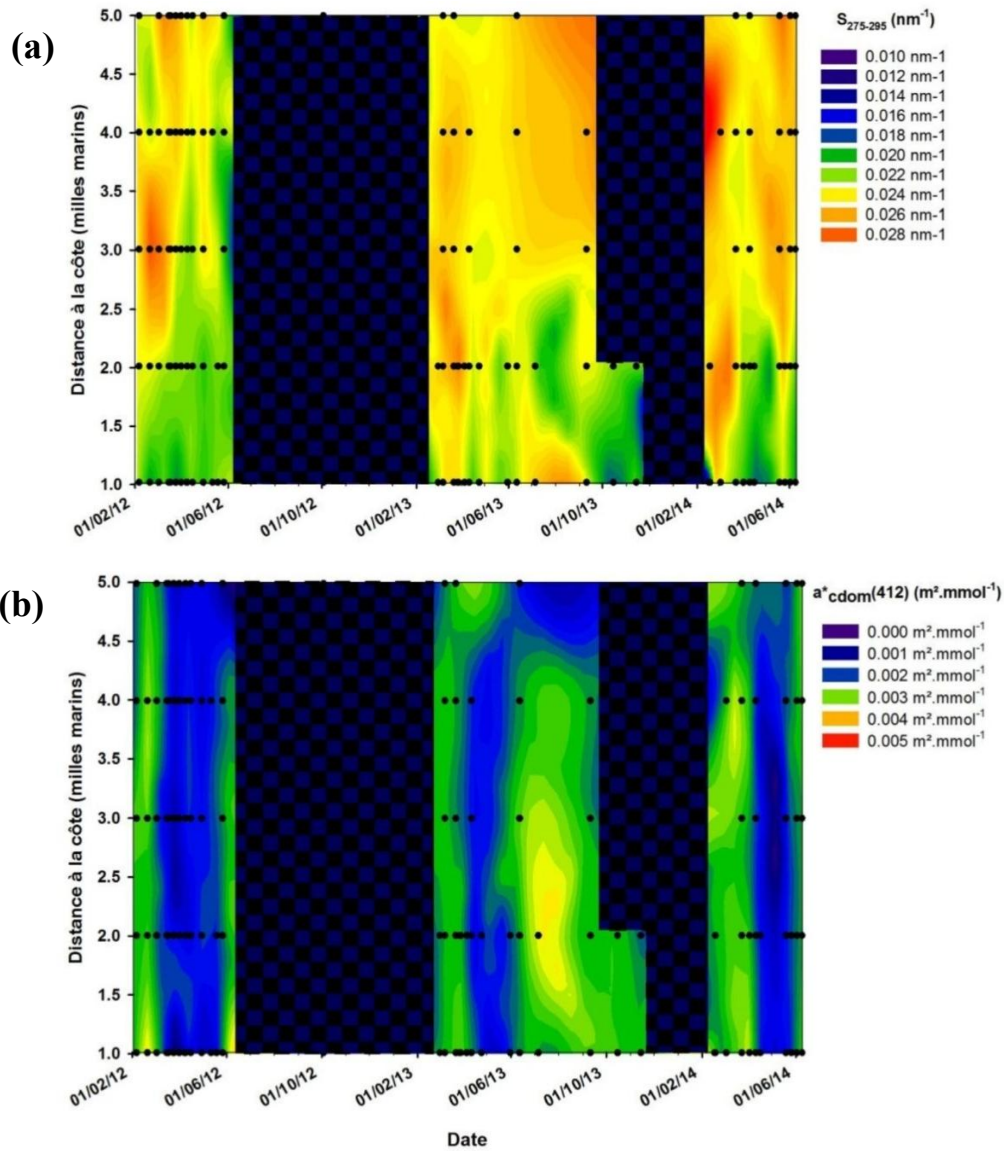


Figure 3.4. Distribution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Manche de (a) $S_{275-295}$ (nm⁻¹) et (b) de $a^*_{cdom(412)}$ (m².mmol⁻¹) pour la période allant de février 2012 à juillet 2014.

Le coefficient d'absorption spécifique de la CDOM à 412 nm, $a^*_{cdom(412)}$ ($a^*_{cdom(412)} = a_{cdom(412)}/[DOC]$) montre une amplitude de variation allant de 0.000737 à 0.0342 m².mmol⁻¹ (Figure 3.4 b). Une forte dynamique saisonnière est également observée pour ce paramètre. En effet, durant la saison automne/hiver, $a^*_{cdom(412)}$ présente des valeurs relativement élevées ($a^*_{cdom(412)} > 0.003$ m².mmol⁻¹) sur l'ensemble de l'axe côte-large (Figure 3.4 b). A l'arrivée du printemps, les valeurs de ce paramètre chutent brutalement sur l'ensemble des points d'échantillonnage pour atteindre des valeurs inférieures à 0.002 m².mmol⁻¹. Suite à cette chute brutale, les valeurs de $a^*_{cdom(412)}$ augmentent ensuite graduellement durant la période

estivale. Cette augmentation affecte l'ensemble des points d'échantillonnage et les valeurs ne semblent plus distribuées selon un axe côte-large.

Les variations et les distributions observées pour $a_{\text{cdom}}(412)$, [DOC], $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ durant la période hivernale semblent être calquées sur celles de la salinité et donc reflètent une possible prédominance des apports terrigènes sur la dynamique de la CDOM et DOC à l'échelle régionale durant cette période de l'année. Durant cette période, les valeurs les plus élevées de $a_{\text{cdom}}(412)$ (0.46 m^{-1}) et de DOC de ($92.84 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ont été mesurées le 18/02/14 au niveau du point le plus côtier (**Figure 3.2 a, b**) ce qui correspond à la salinité la plus faible enregistrée lors des échantillonnages (30.8 psu). A cette date, $S_{275-295}$ montre également sa valeur la plus basse de 0.0147 nm^{-1} (**Figure 3.4 a**) tandis que $a^*_{\text{cdom}}(412)$ présente son maximum ($0.0342 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$, **Figure 3.4 b**).

A contrario, les fortes variations observées durant la saison printemps/été ne correspondent pas à des changements significatifs dans les valeurs de salinité. En effet, durant cette période, on observe des valeurs de salinité relativement hautes et stables ($> 34 \text{ psu}$) alors que des modulations significatives de la CDOM et DOC et de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ sont dans le même temps clairement observées. Ces augmentations notables des concentrations en CDOM et en DOC accompagnent l'augmentation des concentrations en chlorophylle *a*. A partir de cette période, $a_{\text{cdom}}(412)$ atteint des valeurs supérieures à 0.4 m^{-1} et les concentrations en DOC augmentent pour atteindre des valeurs supérieures à $125 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pouvant dépasser ponctuellement $150 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (**Figure 3.3 a, b**). L'absence de relation entre ces hausses et les variations dans les valeurs de salinité suggère une participation significative de la biomasse phytoplanctonique durant cette période. De fortes valeurs de CDOM et DOC sont ensuite relevées à la fin du printemps et restent élevées durant toute la période estivale. Toutefois, les hausses observées dans les valeurs de ces deux paramètres ne semblent pas être synchrones. En effet, la hausse des concentrations en DOC semble intervenir plus tôt que celle de $a_{\text{cdom}}(412)$ (DOC = mars, CDOM = mai). La forte baisse d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ intervenant chaque année à partir du mois de mars semble attester du caractère asynchrone de production de CDOM et de DOC issu de la

biomasse phytoplanctonique. Il n'a cependant pas été possible de relier de manière significative les hausses observées pour ces trois paramètres à l'augmentation des concentrations en chlorophylle *a*. Cette absence de corrélation claire entre l'augmentation des concentrations en chlorophylle *a* et les variations de ces paramètres suggère la participation d'un compartiment biologique autre que le phytoplancton (i.e bactéries) à la dynamique de la CDOM et du DOC (Nelson et al, 1998 ; Rochelle-Newall et al., 1999 ; Romera-Castillo et al., 2009).

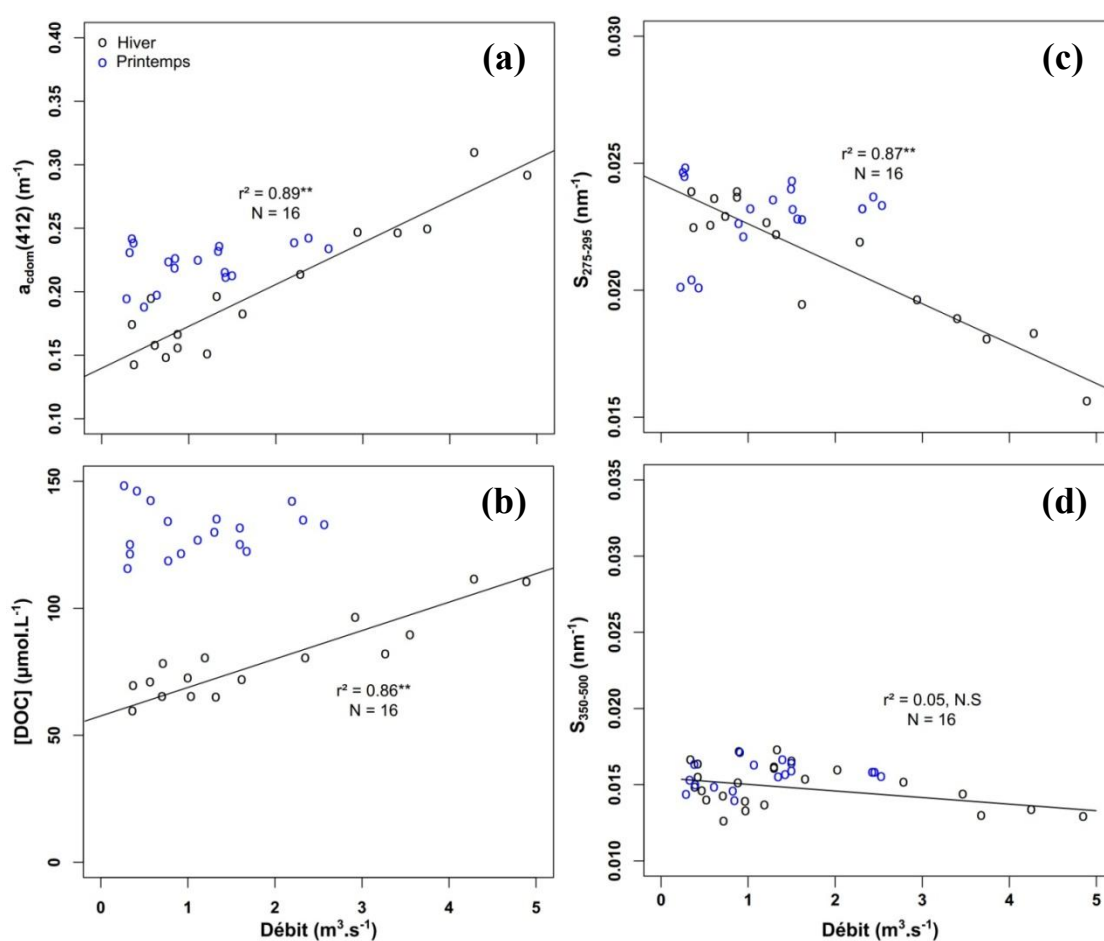


Figure 3.5. Relations observées dans les eaux côtières de la Manche durant la période automne/hiver (cercles noirs) et la période printemps/été (cercles bleus) entre le débit cumulé du Wimereux et de la Slack et (a) $a_{\text{cdom}}(412) (\text{m}^{-1})$, (b) $[\text{DOC}] (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, (c) $S_{275-295} (\text{nm}^{-1})$ et (d) $S_{350-500} (\text{nm}^{-1})$.

Afin de déterminer la réelle contribution des sources fluviales comme facteur déterminant dans la distribution et la dynamique saisonnière de la MOD au sein des eaux côtières de la Manche, les variations des paramètres précédemment décrits ont été comparées avec celles des débits journaliers cumulés des cours d'eau les plus proches des stations d'échantillonnage (i.e. Le Wimereux, La Slack) sur une période allant de janvier 2012 à juillet 2014. Durant la période hivernale, au niveau du point le plus côtier, une forte relation linéaire significative a pu être établie entre les débits des cours d'eau et les mesures d' $a_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.89^{**}$, $N = 16$, **Figure 3.5 a**) et de [DOC] ($r^2 = 0.86^{**}$, $N = 16$, **Figure 3.5 b**). Une forte corrélation positive entre les débits et les valeurs de $S_{275-295}$ a également été obtenue ($r^2 = 0.87^{**}$, $N = 16$, **Figure 3.5 b**) contrairement à $S_{350-500}$ qui ne présente en revanche aucune relation significative avec l'intensité des apports terrigènes (**Figure 3.5 d**). De manière inverse, aucune relation significative similaire n'a pu être observée entre ces différents paramètres et le débit des cours d'eau durant la période printanière, suggérant la participation significative d'une autre source locale de MOD.

L'influence de cette participation importante des apports fluviaux sur la dynamique de la CDOM et du DOC au sein des eaux côtières de la Manche orientale a été évaluée par la réalisation de diagrammes de mélange (**Figure 3.6**). Ceux-ci traduisent la dilution des apports de CDOM et de DOC au sein du milieu et permettent de définir la présence éventuelle de processus sources ou puits agissant sur le système.

La prédominance des apports fluviaux au cours de la saison automne/hiver fait apparaître une distribution de la CDOM et du DOC selon le gradient de salinité. Durant cette saison, les valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ évoluent linéairement de manière décroissante ($r^2 = 0.88^{**}$, $N = 57$) le long du gradient de salinité en suivant un diagramme de mélange qui semble être de type conservatif (**Figure 3.6 a**). Cette linéarité disparaît au cours de la saison printemps/été durant laquelle les valeurs d' $a_{\text{cdom}}(412)$ varient sans lien avec la salinité. De la même manière, les concentrations en DOC diminuent linéairement avec l'augmentation de la salinité ($r^2 = 0.72^{**}$, $N = 57$, **Figure 3.6 b**). Ces observations illustrent la prédominance durant la saison

automne/hiver de l'origine fluviale de la CDOM et du DOC. A la saison printemps/été, cette situation disparaît et l'élévation des valeurs de ces deux paramètres sans lien avec des variations de salinité suggère l'intervention d'une source autochtone de CDOM et de DOC

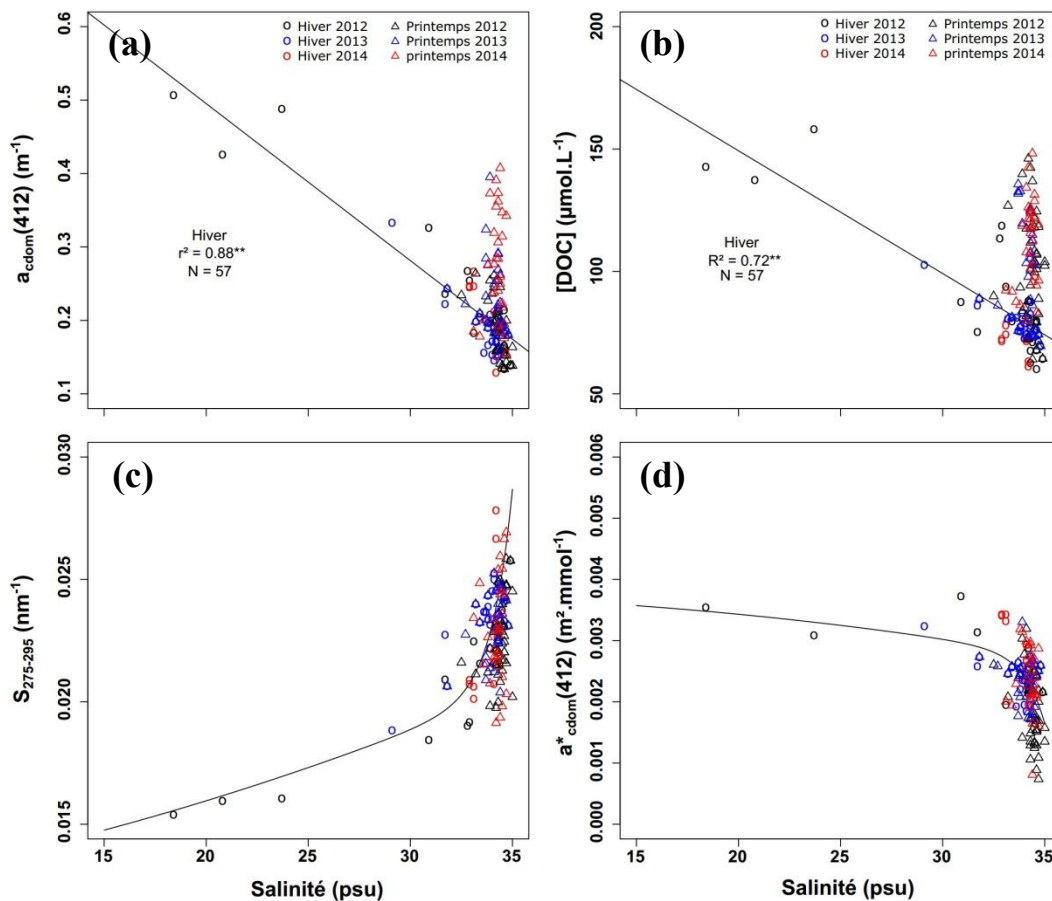


Figure 3.6. Relations observées entre la salinité et $a_{cdom}(412) (m^{-1})$ (a), $[DOC] (\mu mol.L^{-1})$, (b), $S_{275-295} (nm^{-1})$ (c) et $a^*_{cdom}(412) (m^2.mmol^{-1})$ (d) durant la période automne/hiver des années 2012 (cercles noirs), 2013 (cercles bleus) et 2014 (cercles rouges). La figure montre également les relations observées entre la salinité et ces paramètres pour la période printemps/été des années 2012 (triangles noirs), 2013 (triangles bleus) et 2014 (triangles rouges).

La pente $S_{275-295}$ montrent une augmentation de ses valeurs au cours du processus de mélange des apports fluviaux (Figure 3.6 c). Toutefois, $S_{275-295}$ n'évolue pas linéairement avec la salinité. Cette caractéristique du gradient de dilution est également retrouvée de manière inverse pour le coefficient d'absorption spécifique $a^*_{cdom}(412)$ (Figure 3.6 d). Ces paramètres montrent donc une évolution de la nature

et de la composition de la CDOM au cours du processus de mélange des apports terrigènes. Cette distribution spécifique de $S_{275-295}$ et d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ au long du gradient de dilution n'est plus observée au cours de la saison printemps/été. En effet, les variations des valeurs de ces paramètres ne sont plus en lien avec des modifications de la salinité, suggérant l'intervention d'autres processus sources et puits et notamment la présence d'une source autochtone de MOD modulant la nature et la composition de la CDOM au cours de cette période.

Ces résultats font apparaître qu'au cours de la saison automne/hiver, une distribution des apports de MOD selon un gradient de salinité traduit la dilution des apports fluviaux de MOD au sein des eaux côtières de la Manche orientale. Cette distribution est d'une part, quantitative, reflétée par une évolution significative d' $a_{\text{cdom}}(412)$ et de [DOC] associée à la salinité et d'autre part qualitative traduite par une évolution de la pente $S_{275-295}$ et de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ également en lien avec la salinité. La disparition de cette distribution spécifique au cours de la période printemps/été, fait apparaître une production autochtone significative de CDOM et de DOC issue notamment du bloom printanier de *P.globosa* affectant leur distribution et leur dynamique.

1.2. Relations entre les propriétés optiques de la CDOM et les concentrations en DOC

De nombreuses études ont reporté l'existence de relations linéaires significatives entre l'absorption de la CDOM à une longueur d'onde donnée et la concentration en DOC (Vodacek et al., 1995 ; Ferrari, 2000 ; Siegel et al., 2002 ; Del Castillo et al., 2008 ; Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a). Les échantillonnages réalisés dans le cadre de cette étude ont également permis d'identifier durant la saison automne/hiver une relation linéaire positive ($r^2 = 0.70^{**}$, $N = 55$) entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] (**Figure 3.7 a**). Aucune variabilité interannuelle significative n'a pu être mise en évidence entre suggérant une certaine stabilité de la relation observée durant cette période hivernale.

Lors de la saison printemps/été, au cours de laquelle se développe le bloom printanier notamment de *Phaeocystis globosa*, on observe une forte altération de la linéarité de la relation entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] (**Figure 3.7 b**) qui souligne l'existence d'une source autochtone de CDOM et de DOC altérant la linéarité de la relation observée en hiver et en automne.

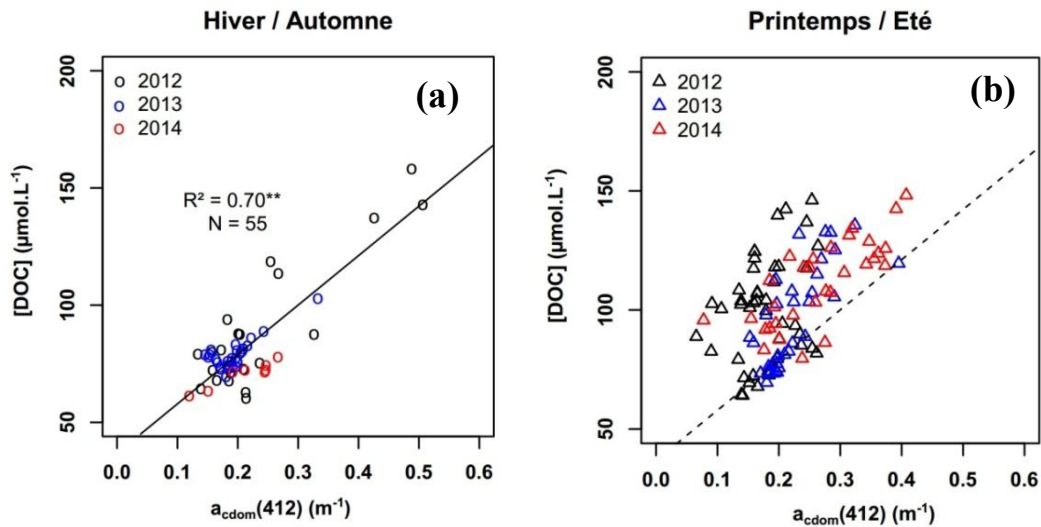


Figure 3.7. Relations observées entre (a) $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] au cours de la saison automne/hiver 2012, 2013, 2014 (respectivement, cercles noirs, bleus, rouges) et entre (b) $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] pour la saison printemps/été des mêmes années (respectivement, triangles noirs, bleus, rouges).

1.3. Synthèse

Les eaux côtières de la Manche orientale sont des eaux peu profondes et soumises à un fort hydrodynamisme (Brunet et al., 1996 ; Brylinski et al., 1996). Les côtes françaises de la Manche sont jalonnées de nombreux cours d'eau dont la Seine et la Somme qui enrichissent fortement les eaux côtières en matières dissoutes et particulaires (Brunet et al., 1996 ; Brylinski et al., 1996 ; Vantrepotte et al., 2007). Grâce aux échantillonnages réalisés en Manche orientale au cours de cette thèse, il a été possible de caractériser la distribution le long de l'axe côte-large et la variabilité saisonnière du CDOM et du DOC. On observe la présence de deux périodes distinctes: une saison automne/hiver (octobre-mars) dominée par les apports

terrigenes issus des cours d'eau. Durant cette période, une forte relation existe entre le CDOM et le DOC et la salinité comme classiquement observé dans les milieux côtiers sous forte influence des apports terrigenes (Del Castillo et al., 1999 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Chen et al., 2004 ; Del Vecchio et Blough., 2004 ; D'sa, 2008 ; Bracchini et al., 2010). Cette dominance explique la forte relation entre le coefficient d'absorption de la CDOM et les concentrations en DOC, en accord avec de précédentes études dans des systèmes également sous prédominance des apports terrigenes (Ferrari et al., 1996 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Del Vecchio et Blough, 2002 ; Mannino et al., 2008 ; Matsuoka et al., 2012). Nos résultats confirment par ailleurs que le paramètre $S_{275-295}$ est un marqueur de l'origine terrigène de la MOD en présence (Fichot et Benner 2011, 2012). Dans le cas de la Manche orientale ce marquage est notamment clairement visible lors d'évènements de fortes décharges fluviales dans le milieu côtier, avec dans ce cas l'observation de très faibles valeurs de $S_{275-295}$ ($<0.018 \text{ nm}^{-1}$).

La variabilité saisonnière fait apparaître également une saison printemps/été (mars-septembre) durant laquelle la dynamique de la MOD est fortement impactée par une production autochtone liée notamment au bloom de *P.globosa*. Dans les eaux côtières de la Manche et de la Mer du Nord, cette micro-algue est connue pour former d'importantes efflorescences printanières. Durant cette période, pendant laquelle elle peut représenter 95 % de la biomasse totale du phytoplancton, elle produit d'importantes quantités de mucilage formant ainsi une matrice polysaccharidique lui permettant d'établir des colonies atteignant des tailles de plusieurs millimètres constituées de plusieurs milliers de cellules (Rousseau et al., 1994 ; Peperzak et al., 2000). Le phytoplancton est aussi connu pour être une source potentiellement importante (Rochelle-Newall et al., 1999 ; Mannino et al., 2008 ; Astoreca et al., 2009 ; Romera-Castillo et al., 2010) de MOD dans le milieu côtier via différents processus tels que l'exsudation, l'excrétion mais aussi par le broutage par le zooplancton ou la lyse cellulaire induite par une attaque virale (Mykkestad, 2000). Ainsi durant le bloom printanier de *P.globosa*, d'importantes quantités de MOD sont potentiellement émises dans le milieu par ces processus mais aussi lors de la sénescence du bloom qui s'accompagne de la dissociation des matrices et de la

dégradation des cellules phytoplanctoniques. Les données récoltées durant cette étude montrent très clairement un impact du bloom phytoplanctonique sur la dynamique de CDOM et DOC à l'échelle régionale. En effet, chaque année, suite à l'augmentation des concentrations en chlorophylle *a*, une très nette augmentation des valeurs d'absorption de la CDOM et des concentrations en DOC est observée. Ces observations confirment celles de Vantrepotte et al (2007) et d'Astoreca et al (2009) qui ont observé les mêmes schémas dans les eaux côtières de la Mer du Nord et de la Manche lors du bloom de la même espèce.

Les valeurs du coefficient d'absorption spécifique de la CDOM à 412 nm, $a^*_{\text{cdom}}(412)$, se trouvent également très fortement modifiées par cet événement saisonnier. En conséquence, on observe une forte altération de la relation CDOM-DOC. Les pentes spectrales classiquement utilisées pour décrire des variations qualitatives de CDOM (i.e. $S_{275-295}$ et de $S_{350-500}$) n'ont pas montré de modification significative au cours de cette période printanière. $S_{275-295}$ étant un marqueur de l'origine terrigène de la MOD ne montre logiquement pas de réponse significative à cette production autochtone de MOD. $S_{350-500}$ pourtant déjà documentée comme étant un potentiel marqueur d'une production biologique marine de MOD (Babin et al., 2003, Astoreca et al., 2009) n'a également pas permis de clairement caractériser la MOD produite au printemps.

Les données acquises durant la période printanière ont par ailleurs permis d'appréhender de manière plus précise la dynamique de production de CDOM et DOC par la biomasse phytoplanctonique. D'une manière générale, on observe une élévation des concentrations en DOC conjointe avec l'augmentation des concentrations en chlorophylle *a* (**Figure 3.1 b**, **Figure 3.3 b**). En revanche, l'augmentation de l'absorption de la CDOM n'accompagne pas de manière synchrone l'augmentation des concentrations en Chl*a* suggérant un lien indirect entre la biomasse phytoplanctonique et la production de CDOM. Ce résultat est en accord avec les observations de Rochelle-Newall et al (1999) et d'Astoreca et al (2009) qui ont suggéré que l'apparition de la CDOM lors d'un bloom phytoplanctonique ne résultait pas d'une production directe par le phytoplancton mais plutôt de l'action

dégradation bactérienne de la biomasse lors de la phase de sénescence du bloom. Ce découplage entre la production de DOC et celle de la CDOM explique la forte chute observée dans les valeurs de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ lors de la phase de croissance du bloom. Les valeurs de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ augmentent par la suite en lien avec l'augmentation des valeurs du coefficient d'absorption $a_{\text{cdom}}(412)$.

2. Dynamique de la MOD dans les eaux côtières de Guyane française

2.1. Variabilité spatio-temporelle de la MOD le long d'une radiale côte large

Les résultats présentés dans cette section se focalisent sur les données acquises lors de l'échantillonnage mensuel réalisé le long d'une radiale côte-large de sept points depuis l'estuaire du fleuve Mahury entre le 17/07/14 et le 16/01/15 (**Figure 2.5**). Cet échantillonnage est toujours en cours.

Le coefficient d'absorption $a_{\text{cdom}}(412)$ est logiquement distribué suivant un gradient côte-large décroissant (**Figure 3.8 a**). Une forte disparité est cependant observée dans la distribution de $a_{\text{cdom}}(412)$ entre la période allant du mois de juillet au mois de fin novembre 2014 et celle comprise entre décembre 2014 et février 2015. De juillet à octobre les valeurs maximales de $a_{\text{cdom}}(412)$ observées n'excèdent pas 3.5 m^{-1} tandis qu'à partir de la mi-novembre, celles-ci augmentent très nettement pour atteindre des valeurs maximales supérieures à 8 m^{-1} . Cette augmentation est plus intense dans les eaux les plus côtières mais une augmentation toutefois plus faible des valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ dans les eaux du large est également constatée.

Les concentrations en DOC suivent également un gradient de dilution côte-large (**Figure 3.8 b**). Les plus hautes valeurs avoisinent les $250 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les eaux les plus proches de l'estuaire du Mahury alors qu'elles diminuent progressivement vers le large pour devenir inférieures à $150 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Comme pour $a_{\text{cdom}}(412)$, on retrouve également un très fort enrichissement en DOC des eaux côtières à partir de la mi-novembre. Les concentrations de ces eaux passent alors à des valeurs supérieures à $300 \mu\text{mol.L}^{-1}$ atteignant un maximum de $564 \mu\text{mol.L}^{-1}$ le 16/12/14. Cette période contraste avec celle allant du mois de juillet au mois d'octobre pendant laquelle les concentrations des eaux côtières n'excèdent pas $250 \mu\text{mol.L}^{-1}$. D'autre part, durant cette période, une légère augmentation des valeurs de [DOC] dans les eaux du large est aussi constatée, celles-ci n'excédant pas $200 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

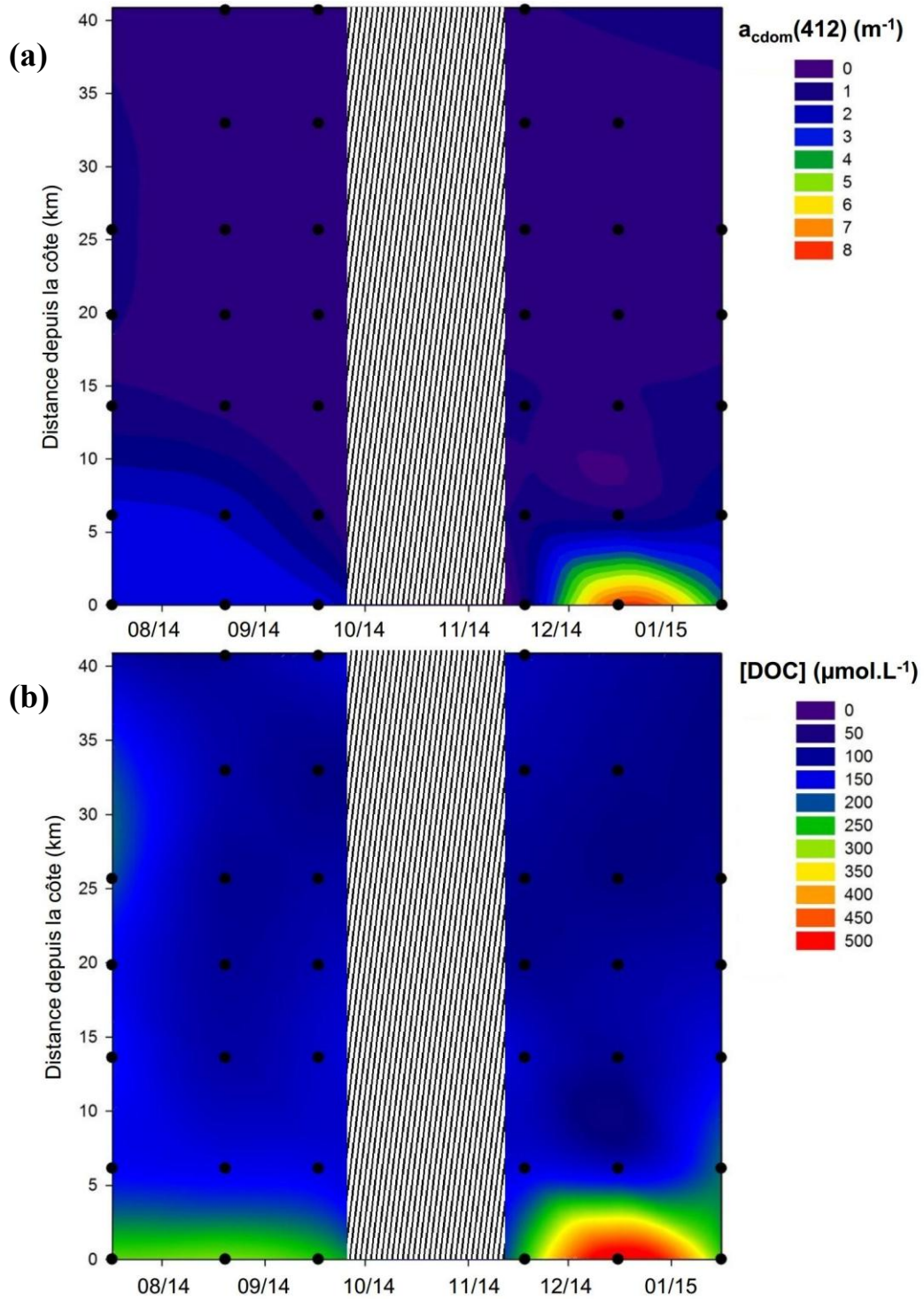


Figure 3.8. Evolution spatio-temporelle (a) d' $a_{\text{cdom}}(412) \text{ (m}^{-1}\text{)}$ et (b) de $[\text{DOC}] \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$ dans les eaux côtières de la Guyane française pour la période du 17/07/14 au 16/01/15.

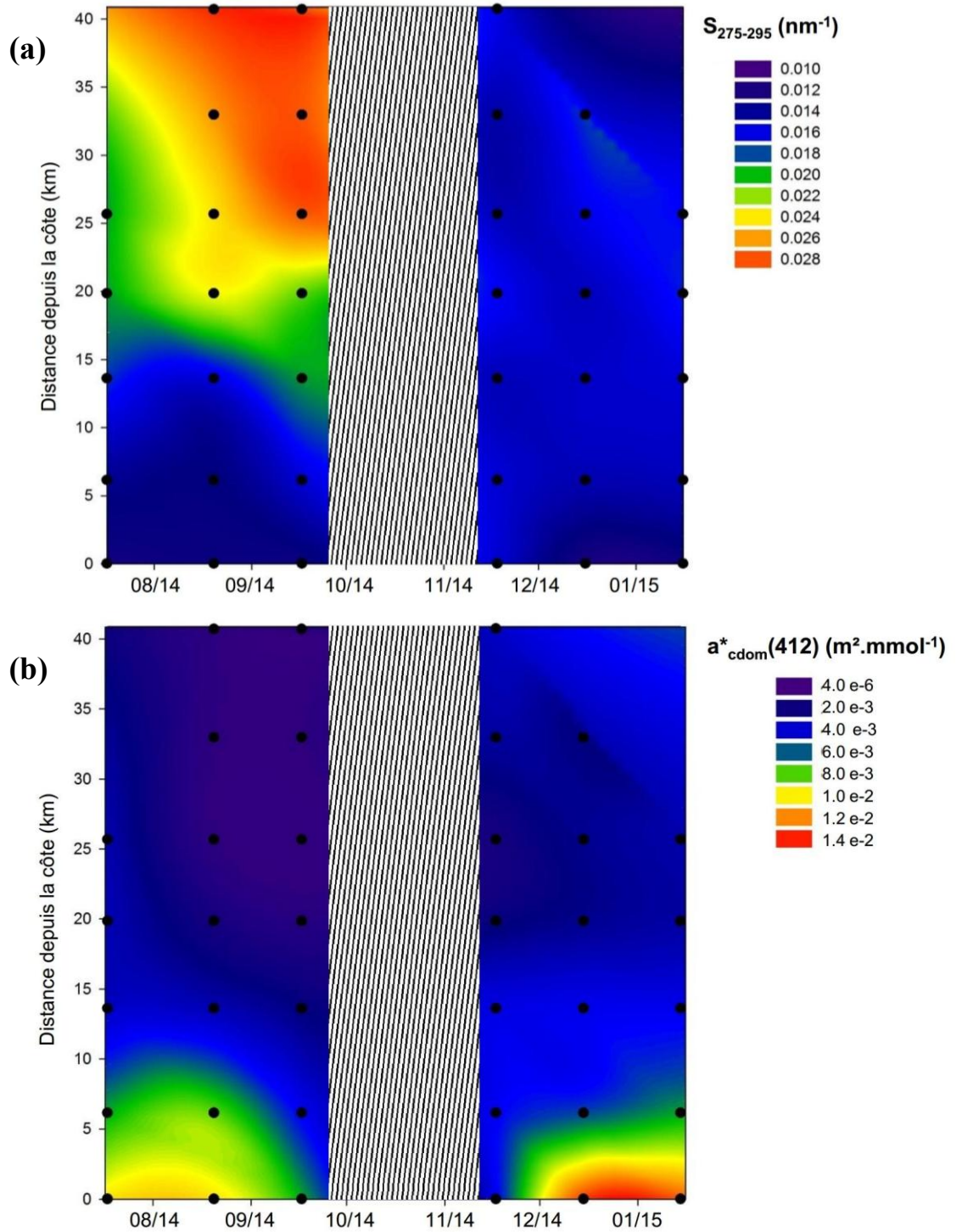


Figure 3.9. Distribution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Guyane française de (a) $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et (b) $d'a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) pour la période du 17/07/14 au 16/01/15.

La pente spectrale $S_{275-295}$ varie de 0.0115 à 0.0298 nm^{-1} sur la période échantillonnée. Une distribution selon un gradient côte-large croissant n'a pu être observée que de juillet à octobre (**Figure 3.9 a**). Durant cette période, les faibles valeurs sont observées à la côte tandis que des valeurs relativement élevées ($> 0.026 \text{ nm}^{-1}$) sont observées au large. A partir de la mi-novembre cette structuration côte-large n'est plus aussi clairement observée et l'intégralité des stations d'échantillonnage présentent des valeurs inférieures à 0.016 nm^{-1} , les valeurs observées à la côte restant toutefois légèrement plus basses que celles du large (**Figure 3.9 a**).

Le coefficient d'absorption spécifique $a^*_{\text{cdom}}(412)$ montre des variations allant de 0.00018 à $0.01995 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$ sur la période investiguée. Les valeurs sont également distribuées selon un gradient côte-large, les plus élevées ($> 0.01 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$) sont retrouvées dans les eaux côtières tandis que les valeurs les plus faibles ($< 0.002 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$) sont situées dans les eaux du large (**Figure 3.9 b**). Une nette augmentation de ce paramètre est observée à la mi-novembre tout comme pour $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC]. Celle-ci affecte plus spécifiquement les eaux les plus proches de la côte faisant passer $a^*_{\text{cdom}}(412)$ à des valeurs supérieures comprises entre 0.01 et $0.02 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$ (**Figure 3.9 b**). Cette hausse des valeurs de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ dans les eaux les plus côtières s'accompagne d'une augmentation et d'une homogénéisation des valeurs observées dans les eaux du large. En effet, celles-ci s'élèvent à des valeurs comprises entre 0.02 et $0.05 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$. Malgré cette hausse, on observe toujours un gradient côte-large significatif des valeurs de $a^*_{\text{cdom}}(412)$.

L'observation de deux périodes distinctes dans la dynamique de CDOM et du DOC coïncide avec à l'existence d'une saisonnalité dans les conditions environnementales à l'échelle régionale (**Figure 3.10 a**). En Guyane française, on distingue en effet une saison sèche et une saison humide. Ces variations pluviométriques se traduisent par des variations dans les débits des cours d'eau locaux comme illustré dans la **Figure 3.10** pour le fleuve Mahury. Cette période contraste avec la saison sèche (juillet à novembre) durant laquelle les précipitations ainsi que le débit des fleuves diminuent fortement (**Figure 3.10 a, b**).

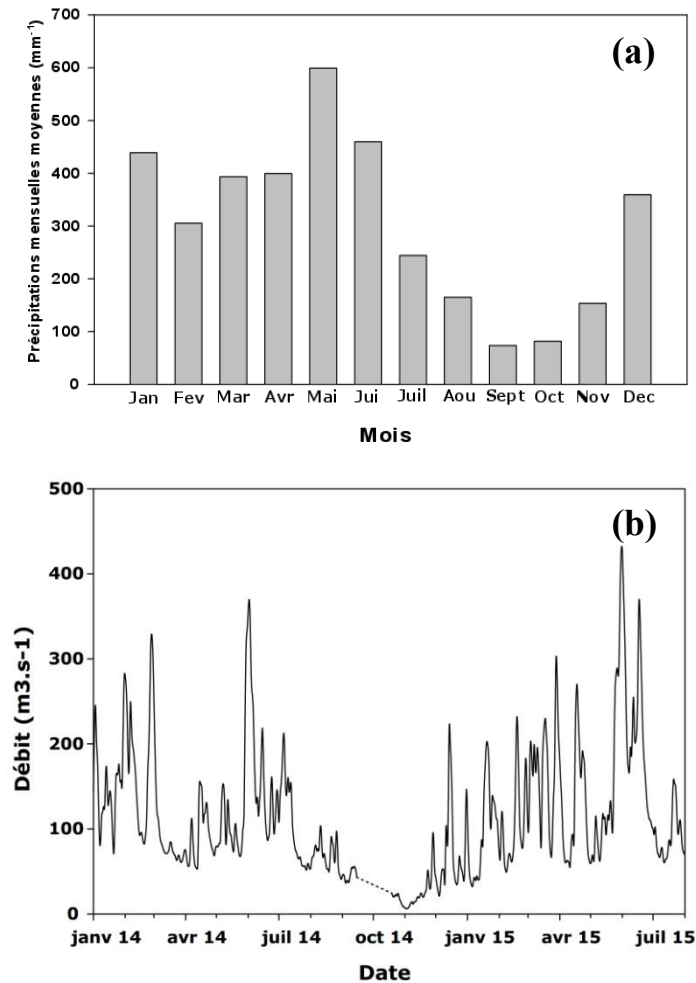


Figure 3.10. (a) Pluviométries mensuelles moyennes enregistrées à Cayenne (mm^{-1}) entre 2007 et 2014 (Source : NOAA). (b) Débit Mensuel moyen ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) du fleuve Mahury pour la période 2014-2015 (Source : DEAL, FLAG, Guyane).

Les données de salinité ne sont pas disponibles pour cette campagne d'échantillonnage mensuelle toutefois, en croisant les données de débit instantané du fleuve Mahury récoltées au cours de la période d'échantillonnage, il est possible d'identifier plus précisément l'impact des apports terrigènes sur les propriétés optiques du CDOM présent dans les eaux côtières adjacentes. En effet, une relation linéaire positive fortement significative ($r^2 = 0.977^{**}$, $N = 6$) a pu être identifiée entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et le débit du fleuve Mahury (**Figure 3.11 a**). Les données montrent une augmentation de $a_{\text{cdom}}(412)$ en lien avec une augmentation observée dans le débit de ce fleuve. Une relation similaire a pu être également observée avec les concentrations en DOC. Celles-ci sont fortement corrélées linéairement ($r^2 = 0.93^{**}$, $N = 6$, **Figure**

3.11 b) avec les débits enregistrés. Une relation inverse est observée avec $S_{275-295}$. En effet, la valeur de ce paramètre diminue de manière linéaire avec l'augmentation du débit du fleuve ($r^2 = 0.944^{**}$, $N = 6$, **Figure 3.11 c**). De la même manière que pour la Manche, il n'a pas été possible d'identifier une relation entre le débit du fleuve mesuré et la pente $S_{350-500}$ (**Figure 3.11 d**).

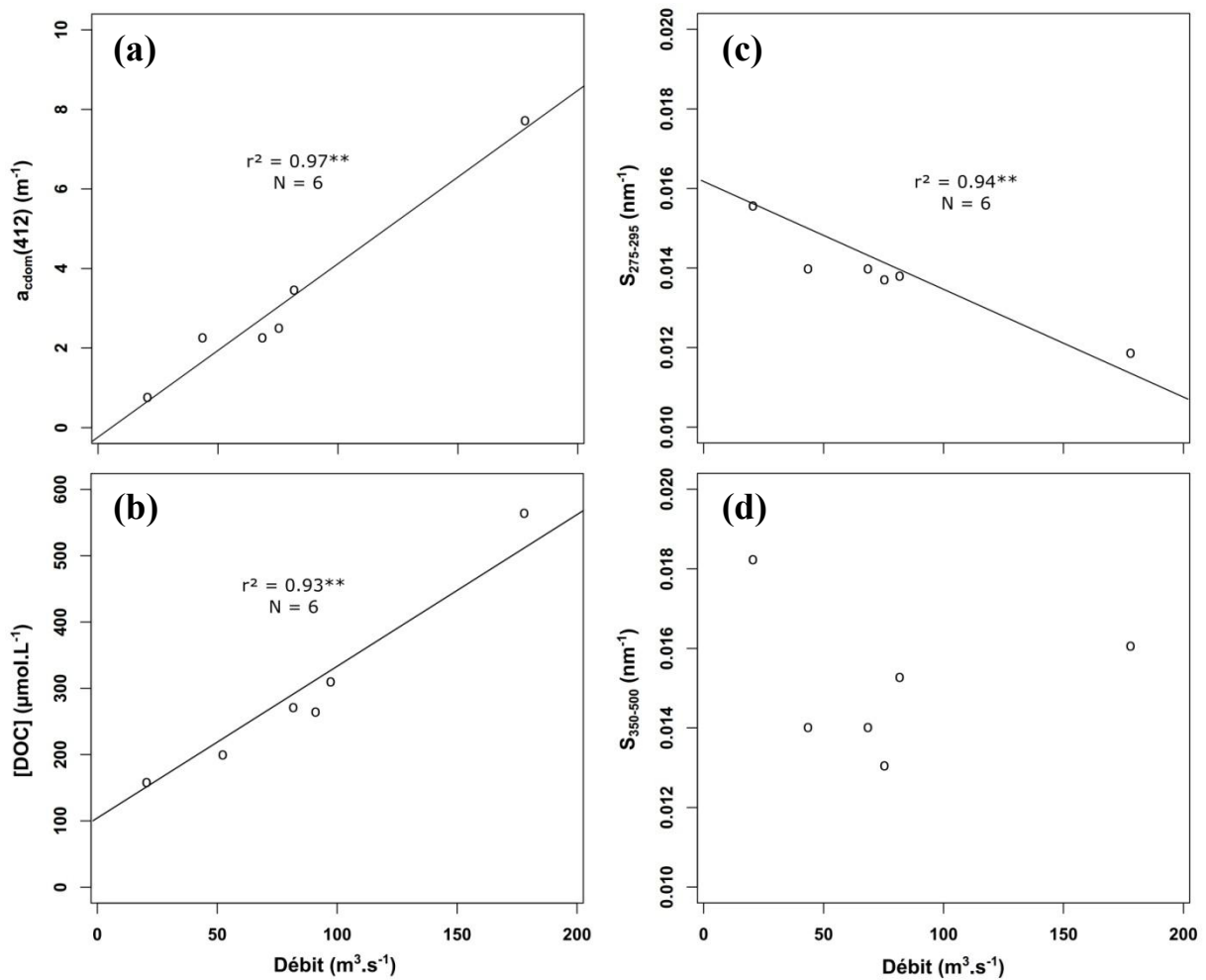


Figure 3.11. Relations observées dans les eaux côtières de la Guyane française entre le débit instantané du fleuve Mahury ($m^3.s^{-1}$) et (a) $a_{cdom}(412) (m^{-1})$, (b) $[DOC] (\mu mol.L^{-1})$, (c) $S_{275-295} (nm^{-1})$ et (d) $S_{350-500} (nm^{-1})$.

2.2. Diagrammes de mélange de la CDOM et du DOC

Les échantillonnages réalisés dans les cours d'eau et les eaux côtières de la Guyane française au cours des missions à méso-échelle de 2010 et de 2012 ont permis

d'élargir la gamme d'observation des paramètres biogéochimiques (Tableau 3.2) et de caractériser la distribution de la MOD et de ses propriétés optiques selon le gradient de salinité. Le gradient de salinité rencontré au cours de ces missions est distribué entre des valeurs allant de 0 à 35 psu. Les données de salinité acquises durant la période 2014-2015 n'étant pas disponibles, les résultats présentés ci-après ne montrent pas les gradients de dilution pour ces récentes campagnes.

Tableau 3.2. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des radiales et des campagnes à méso-échelle réalisés entre 2010 et 2015 dans les eaux côtières de Guyane française.*

<i>Paramètre</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Min-Max</i>
$a_{\text{cdom}}(412) \text{ (m}^{-1}\text{)}$	1.154 ± 1.721	0.023 – 7.71
$a_{\text{cdom}}(350) \text{ (m}^{-1}\text{)}$	2.919 ± 4.271	0.092 – 20.25
$[\text{DOC}] \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$	135.07 ± 64.90	83.18 – 564.08
$S_{275-295} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	0.0162 ± 0.0041	0.0115 – 0.0298
$S_{350-500} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	0.0157 ± 0.0041	0.0075 – 0.0477
$a^*_{\text{cdom}}(412) \text{ (m}^2.\text{mmol}^{-1}\text{)}$	0.00519 ± 0.00431	0.00018 – 0.01995
$a^*_{\text{cdom}}(350) \text{ (m}^2.\text{mmol}^{-1}\text{)}$	0.01333 ± 0.01059	0.00088 – 0.04625
<i>Salinité (psu)</i>	23.42 ± 11.17	0.02 – 34.82

Les résultats des mesures du coefficient d'absorption $a_{\text{cdom}}(412)$, montrent des valeurs variant de 0.11 à 1.63 m^{-1} pour l'année 2010 et de 0.57 à 4.12 m^{-1} pour l'année 2012 pour des salinités allant respectivement de 3.7 à 35 psu et de 0 à 29.9 psu. Pour chacun de ces échantillonnages, les valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ montrent une relation linéaire significative avec la salinité (2010 : $r^2 = 0.62^{**}$, $N = 19$; 2012 : $r^2 = 0.70^{**}$, $N = 20$, **Figure 3.12 a**). Néanmoins, on observe une nette variation de cette relation entre l'année 2010 et l'année 2012. Les concentrations en DOC mesurées montrent des valeurs comprises entre 95 et 205 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et une corrélation significative entre celles-ci et la salinité est observée ($r^2 = 0.62^{**}$, $N = 36$, **Figure 3.12 b**). Ici une relation unique est identifiée pour les données de 2010 et 2012 mais une importante dispersion de la

distribution des [DOC] est observée autour de cette relation sur presque toute la gamme de salinité (entre 5 et 30 psu). Ces variations dans les relations entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] résultent probablement d'une différence dans les processus de dilution lié à l'échantillonnage conjoint de différents cours d'eau (Guo et al., 2011).

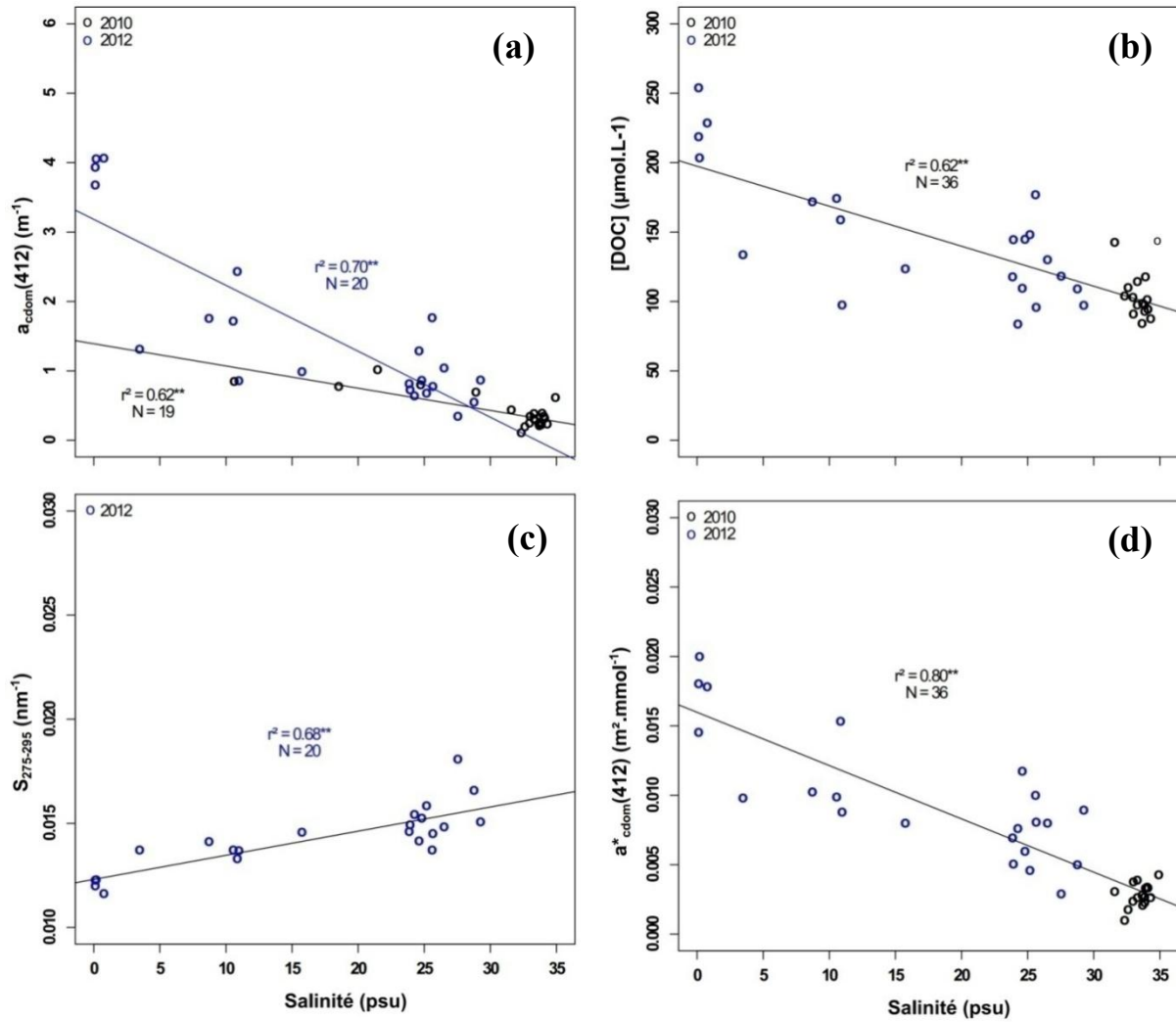


Figure 3.12. Relations observées entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) (a), [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) (b), $S_{275-295}$ (nm^{-1}) (c) et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) (d) durant les échantillonnages réalisées dans les eaux côtières de Guyane française au cours des missions à méso-échelle de 2010 (cercles noirs) et de 2012 (cercles bleus).

Les données conjointes de pente spectrale $S_{275-295}$ et de salinité ne sont disponibles que pour l'année 2012. Durant cette campagne d'échantillonnage, $S_{275-295}$

montre des valeurs relativement basses comprises entre 0.0134 et 0.0182 nm⁻¹ (**Figure 3.12 c**). Une relation linéaire significative ($r^2 = 0.68^{**}$, $N = 20$) est également obtenue entre la salinité et les valeurs de $S_{275-295}$. Les plus fortes valeurs de $S_{275-295}$ sont obtenues vers les fortes salinités et inversement.

Les valeurs du coefficient d'absorption spécifique de la CDOM, $a^*_{\text{cdom}}(412)$, évoluent également le long du gradient de salinité et sont comprises entre 0.0002 et 0.0021 m².mmol⁻¹ (**Figure 3.12 d**). Les valeurs les plus fortes de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ sont observées aux salinités les plus faibles et à l'inverse les valeurs les plus basses aux salinités les plus fortes. Il apparaît aussi que ces valeurs sont corrélées très significativement à la salinité ($r^2 = 0.8^{**}$, $N = 36$, **Figure 3.12 d**).

La linéarité générale des relations observées entre la salinité, les propriétés optiques et le contenu en carbone organique dissous de la MOD (malgré une certaine dispersion) semble indiquer que la dilution des apports de MOD issus des cours dans les eaux côtières de Guyane s'effectue selon un gradient globalement de type conservatif.

2.3. Relations entre DOC et propriétés optiques de la CDOM

Pour les échantillonnages menés en 2010 et 2012, les valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ sont corrélées significativement selon une relation unique avec les concentrations en DOC ($r^2 = 0.78^{**}$, $N = 47$, **Figure 3.13**). Malgré la potentielle différence observée dans les processus de dilution de la CDOM (**Figure 3.12 a**) celle-ci ne semble pas affecter la relation entre l'absorption de la CDOM et les concentrations en DOC.

Les échantillons récoltés au cours de la période 2014-2015 montrent une gamme de coefficients d'absorption et de concentrations en DOC importante. En effet, la gamme de [DOC] rencontrée, montre des valeurs allant de 83.18 à 564.08 µmol.L⁻¹ (**Figure 3.13**) et $a_{\text{cdom}}(412)$ des valeurs allant de 0.023 à 8.364 m⁻¹. Pour ces échantillons, une forte corrélation entre ces deux paramètres est également retrouvée ($r^2 = 0.93^{**}$, $N = 31$, **Figure 3.13**) mais toutefois, elle diffère nettement de celle obtenue lors des campagnes précédentes. Cette différence est peu marquée dans les eaux du

large, les faibles valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ sont associées à de faibles valeurs similaires dans les deux cas de [DOC]. Les différences observées entre les missions 2010/2012 et 2014/2015 s'accroissent cependant vers les eaux douces ou saumâtres.

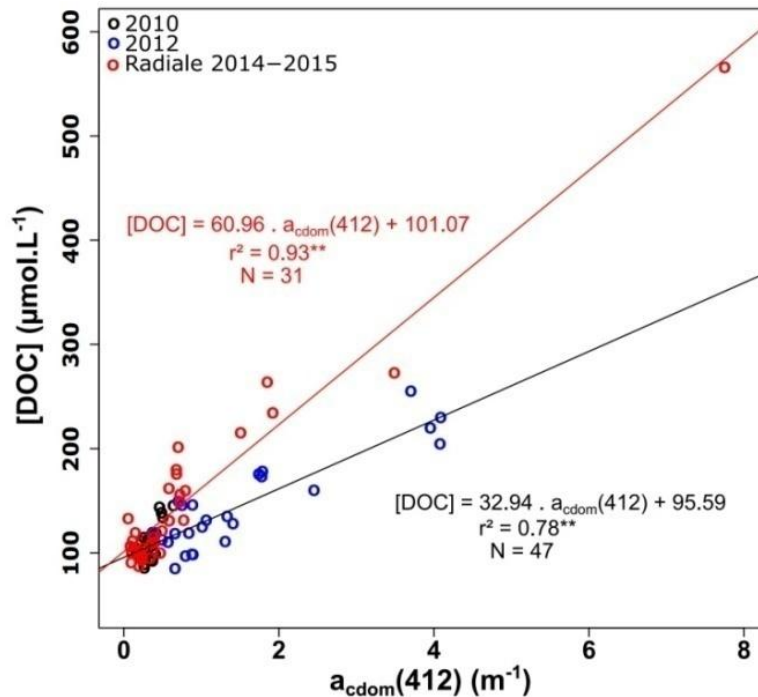


Figure 3.13. Relations observées entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] au cours des échantillonnages réalisés en Guyane française en 2010 (cercles noirs), 2012 (cercles bleus) et au cours du suivi 2014-2014 (cercles rouges).

2.4. Synthèse

La zone côtière de Guyane française est caractérisée par d'importants apports d'eau douce fortement chargée en matière organique et particulaire issus du panache amazonien ainsi que des nombreux fleuves locaux qui la bordent (Meade, 1985). La Guyane est également caractérisée par une saisonnalité très marquée qui se traduit par l'alternance d'une saison sèche et d'une saison des pluies. Durant la saison des pluies, de décembre à juillet, cette région connaît de fortes précipitations venant gonfler les fleuves charriant ainsi une quantité plus importante de matières terrigènes vers le milieu marin. À l'inverse, durant la saison sèche, de juillet à novembre, le régime des précipitations diminue très fortement ainsi que le débit des

cours d'eau (d'un facteur proche de 100). Cette saisonnalité s'observe également concernant l'influence relative du panache amazonien sur le domaine côtier guyanais. En effet, durant la saison des pluies, cette influence est très prononcée et résulte d'un transport des eaux amazoniennes vers les côtes de Guyane par le courant des Guyanes (Dessier et Donguy, 1994). Toutefois, de juillet à novembre, dû à une modification dans le régime des vents, le courant Nord brésilien est dévié vers le Nord et l'Est (courant nord équatorial) impliquant qu'une part du panache amazonien est déviée vers les eaux atlantiques (phénomène de rétroflexion du courant nord brésilien, (Dessier et Donguy, 1994). L'influence permanente des apports des cours d'eau a pu être caractérisée en croisant les données de débit du fleuve Mahury et les valeurs d'absorption de [DOC] et de $S_{275-295}$ observées au point le plus côtier de la radiale mensuelle. En ce point, ces paramètres ont montré des relations linéaires fortement significatives avec les débits mesurés attestant de la prédominance des apports fluviaux comme source de MOD dans cette région pour l'ensemble des périodes échantillonnées. Aucun marquage d'une participation significative d'une production autochtone de CDOM n'a pu être clairement mis en évidence.

Les mesures conjointes de salinité, des propriétés optiques et des concentrations en carbone organique de la MOD dans les eaux côtières de Guyane française ont en revanche permis d'attester d'une influence prédominante des cours d'eau sur la dynamique de la MOD. Ces mesures révèlent une dilution du CDOM et du DOC selon un gradient de dilution conservatif. Ainsi, les différents paramètres étudiés ($a_{\text{cdom}}(412)$, [DOC], $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et $S_{275-295}$) sont distribués linéairement selon le gradient de salinité (**Figure 3.12 a, b, c, d**). Une dispersion des valeurs est toutefois observée autour de ces relations résultant probablement d'une variabilité des phénomènes de dilution entre les différents systèmes estuariens échantillonnés (Guo et al., 2011). Aucun effet saisonnier majeur n'a pu être identifié dans la distribution de ces paramètres le long du gradient de salinité.

Des relations fortement significatives entre les propriétés optiques du CDOM et le DOC ont également pu être identifiées (**Figure 3.13**). En effet, à l'image des eaux

côtière de la Manche orientale, l'absorption du CDOM montre également une relation significative avec les concentrations en DOC. Toutefois, cette relation n'est pas unique à l'échelle régionale. L'importante variabilité relevées dans les caractéristiques de la relation linéaire liant $a_{\text{cdom}}(412)$ et $[\text{DOC}]$ dérive probablement d'une variabilité saisonnière, les points présentant les plus fortes valeurs de ces deux paramètres ($a_{\text{cdom}}(412) > 1.5 \text{ m}^{-1}$ et $[\text{DOC}] > 200 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) correspondant à des échantillonnages réalisés au niveau des deux points les plus côtiers durant les premiers mois de la saison des pluies.

De forts gradients côte-large ont été observés pour chacune des campagnes réalisées. Un gradient positif de la côte vers le large existe pour $a_{\text{cdom}}(412)$, de $[\text{DOC}]$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ alors qu'un gradient inverse est observé pour $S_{275-295}$. Cette distribution associée aux fortes gammes de variations retrouvées sur ce site soulignent la forte influence prédominante des apports fluviaux sur la dynamique de la MOD dans cette région, comme l'attestent également les très faibles valeurs de $S_{275-295}$ rencontrées notamment au niveau des eaux les plus côtières ($< 0.014 \text{ nm}^{-1}$, **Figure 3.12 c**).

Une forte variabilité saisonnière du CDOM et DOC apparait également très clairement à partir de nos données avec la présence de deux périodes distinctes :

- Une période de forts apports en MOD correspondant à la saison des pluies (échantillonnée ici de fin novembre à janvier). Durant cette période, les précipitations ainsi que le débit des cours d'eau s'intensifient (**Figure 3.14 a, b**) amenant vers le milieu marin une quantité plus importante de MOD issue du lessivage des sols. Cette période est caractérisée par des très fortes valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ de $[\text{DOC}]$ et de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ notamment au niveau des eaux les plus côtières. La pente spectrale $S_{275-295}$ montre également de très faibles valeurs au niveau du point le plus côtier ($< 0.012 \text{ nm}^{-1}$) ainsi que dans les eaux du large (**Figure 3.12 c**). Les faibles valeurs observées à la côte correspondent aux intenses apports en MOD d'origine terrigène par les eaux du fleuve Mahury. Toutefois, durant cette période, $S_{275-295}$ ne semble pas être distribué selon un gradient linéaire de la côte vers le large et de faibles valeurs de ce paramètre, caractéristique d'une MOD d'origine terrigène

(Fichot et Benner, 2012) sont également retrouvées à une distance importante de la côte (> 30 km). Cette observation résulte très probablement de la forte influence du panache amazonien qui s'exerce sur cette région via le courant des Guyanes (Dessier et Donguy, 1994 ; Froidefond et al., 2002).

- Une période de juillet à mi-novembre correspondant à la saison sèche et durant laquelle on observe des apports en MOD plus modérés en relation avec les faibles précipitations et par conséquent les débits des fleuves de Guyane (**Figure 3.14 a, b**). Cette période de moindres apports en MOD se traduit par une plus faible gamme de variation des valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ et de $[\text{DOC}]$ le long du gradient côte-large (**Figure 3.12 a, b**). A l'inverse, durant cette période la pente $S_{275-295}$ ainsi que $a^*_{\text{cdom}}(412)$ montrent une plus forte amplitude de variation (respectivement, $0.0142 - 0.0298 \text{ nm}^{-1}$ et $0.00018 - 0.01 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$). Les eaux les plus côtières présentent des valeurs d' $a_{\text{cdom}}(412)$ de $[\text{DOC}]$ et de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ plus faibles et des valeurs plus élevées de $S_{275-295}$ que durant la saison des pluies attestant de la diminution de l'apport en MOD dans le milieu marin par le fleuve Mahury. Les eaux du large (distance depuis la côte > 15 km) montrent également des valeurs plus élevées de $S_{275-295}$ ($> 0.022 \text{ nm}^{-1}$) caractéristiques d'une MOD d'origine marine (Fichot et Benner, 2012) ainsi que de plus faibles valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ ($< 1.5 \text{ m}^{-1}$) que celles mesurées durant la saison des pluies. Cette distribution contraste fortement avec celle observée à la saison des pluies et résulte très probablement de l'affaiblissement du courant des Guyanes diminuant très fortement l'influence du panache de l'Amazone sur ces eaux côtières (Froidefond et al., 2012).

3. Dynamique de la MOD dans les eaux côtières du Vietnam

3.1. Diagrammes de mélange de la CDOM et du DOC

Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été menées dans les eaux côtières du Vietnam à proximité des deltas du Fleuve Rouge au Nord et du Mékong au Sud. Ainsi les eaux du Golfe de Tonkin au Nord ont fait l'objet de campagnes d'échantillonnage en 2011, 2013 et 2014 et les eaux côtières du Sud d'une campagne en 2014. Ces échantillonnages n'ont permis d'obtenir qu'une illustration très partielle de la variabilité saisonnière de la dynamique de la CDOM et du DOC s'exerçant sur cette région (**Tableau 3.3**). Ainsi les échantillonnages réalisés en 2011 (novembre) ont été réalisés durant la saison sèche tandis que ceux de 2013 et 2014 (juin-juillet, 2013 et 2014) ont été réalisés à la saison des moussons.

Tableau 3.3. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des échantillonnages réalisés entre 2011 et 2014 dans les eaux côtières du Vietnam.*

<i>Paramètre</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Min-Max</i>
$a_{cdom}(412) (m^{-1})$	0.317 ± 0.239	0.032 – 1.111
$a_{cdom}(350) (m^{-1})$	0.089 ± 0.705	0.105 – 2.612
$[DOC] (\mu mol.L^{-1})$	116.76 ± 28.49	68.27 – 190.49
$S_{275-295} (nm^{-1})$	0.0222 ± 0.0049	0.0155 – 0.0361
$S_{350-500} (nm^{-1})$	0.0154 ± 0.0019	0.0099 – 0.0236
$a^*_{cdom}(412) (m^2.mmol^{-1})$	0.00254 ± 0.00145	0.00038 – 0.00601
$a^*_{cdom}(350) (m^2.mmol^{-1})$	0.00709 ± 0.00447	0.00124 – 0.01774
$Chla (\mu g.L^{-1})$	1.33 ± 1.49	0.18 – 10.96
<i>Salinité (psu)</i>	23.15 ± 10.25	0.27 – 33.35

Les campagnes d'échantillonnage ont permis de couvrir une large gamme de salinités (0.3 – 33.3 psu). Le coefficient d'absorption $a_{cdom}(412)$ montre des valeurs comprises entre 0.032 et 1.111 m^{-1} fortement corrélées à la salinité ($r^2 = 0.85^{**}$, $N = 107$, **Figure 3.14 a**). Cela traduit une dilution de la CDOM issue des cours d'eau selon

un gradient de type conservatif. De plus, aucune variabilité liée à la période ou au lieu d'échantillonnage n'est observée révélant une certaine homogénéité dans les processus de dilution de la CDOM.

Les valeurs de concentrations en carbone organique dissous mesurées au cours des différentes missions montrent des valeurs comprises entre 68.27 et 190.49 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. De la même manière que pour $a_{\text{cdom}}(412)$, une relation linéaire négative significative entre la salinité et les valeurs de [DOC] a également pu être identifiée ($r^2 = 0.57^{**}$, $N = 107$, **Figure 3.14 b**) traduisant une dilution également conservative des apports en DOC.

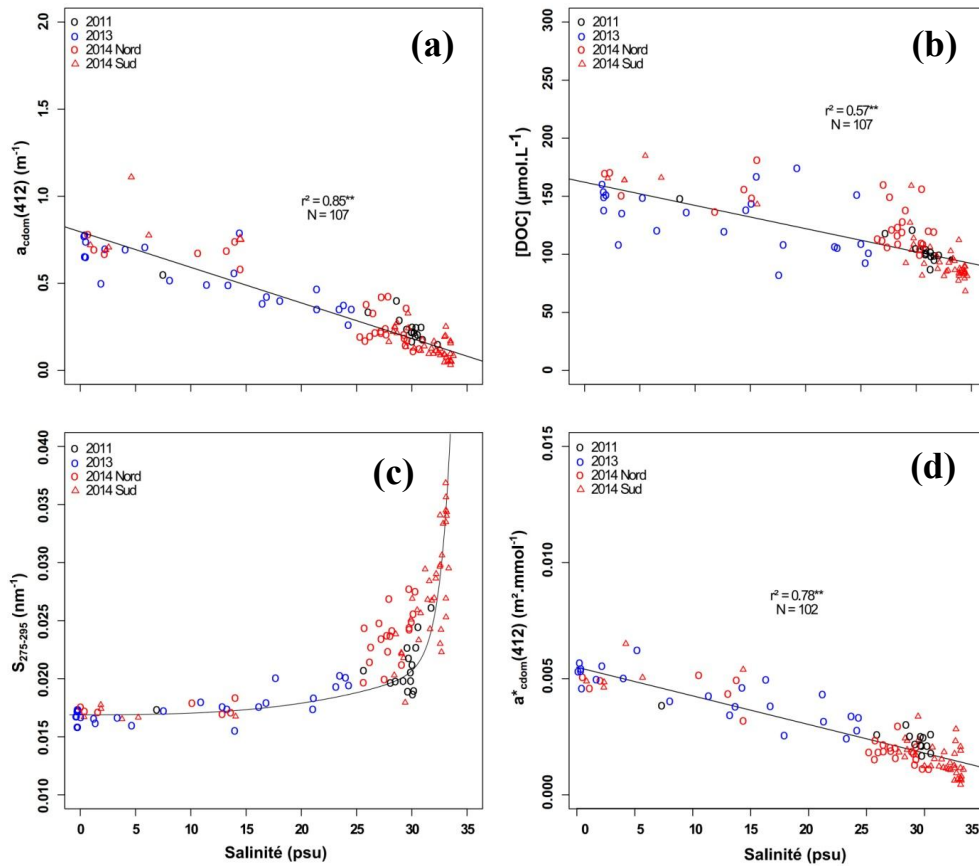


Figure 3.14. Relations observées entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), $[\text{DOC}]$ (b), $S_{275-295}$ (c) et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (d) dans les eaux côtières Nord et Sud du Vietnam pour les missions de 2011 (cercles noirs) et de 2013 (cercles bleus), et de 2014 (Nord : cercles rouges ; Sud : triangles rouges).

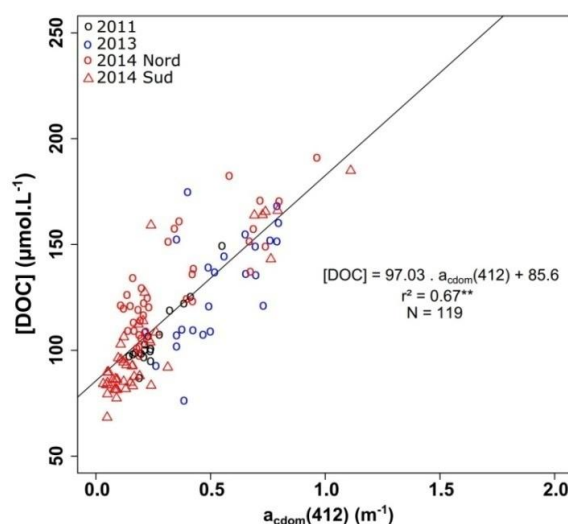


Figure 3.15. Relation observée entre $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) et $[\text{DOC}]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) pour les échantillons issus des échantillonnages réalisés entre 2010 et 2014 dans les eaux côtières du Vietnam. 2011(cercles noirs), 2013 (cercles bleus), 2014 Nord (cercles rouges), 2014 Sud (triangles rouges).

Le coefficient d'absorption spécifique, $a^*_{\text{cdom}}(412)$, a quant à lui montré des variations allant de 0.00038 à 0.00601 $\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$ au cours des divers échantillonnages. Un gradient de dilution conservatif est également observé pour le coefficient d'absorption spécifique, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (**Figure 3.14 d**), celui-ci se traduit par une relation linéaire hautement significative entre $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et la salinité.

Sur l'ensemble des paramètres étudiés, seule la pente spectrale $S_{275-295}$ ne montre pas une distribution selon un gradient de dilution conservatif (**Figure 3.14. c**). En effet, ce paramètre n'est pas distribué de manière linéaire au long du gradient de dilution. En effet, seule une faible augmentation de ses valeurs est observée pour les salinités inférieures à 25 psu, celles-ci passent en effet d'environ 0.016 à 0.02 nm^{-1} sur cette gamme de salinités (**Figure 3.14 c**). A partir de salinités supérieures à 25 psu, $S_{275-295}$ augmente très fortement pour atteindre des valeurs maximales proches de 0.036 nm^{-1} aux salinités les plus élevées (**Figure 3.14 c**). Elle résulte de l'effet cumulé des différents processus (photo-dégradation, dégradation bactérienne) conduisant à une diminution du poids moléculaire de la MOD au cours du processus de mélange au sein du milieu marin (Fichot et Benner 2012).

Les fortes relations observées entre la salinité et les différents paramètres étudiés soulignent la forte influence des apports fluviaux dans l'apport de MOD dans les eaux côtières du Vietnam. De plus, les résultats obtenus lors de ces différents échantillonnages semblent indiquer une invariabilité de ces relations selon la saison ou la situation géographique.

3.2. Relations entre DOC et propriétés optiques de la CDOM

A l'image des autres sites étudiés, les échantillons obtenus au cours des différentes campagnes d'échantillonnage montrent l'existence d'une relation linéaire significative entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et $[\text{DOC}]$ ($r^2 = 0.67^{**}$, $N = 119$, **Figure 3.17**). La continuité de la distribution des points autour de cette relation semble montrer l'absence de variabilité géographique (ou saisonnière, ici établie cependant à partir d'une vision très restreinte de la saisonnalité agissant dans cette zone d'étude) entre ces deux paramètres. Cette observation suggère également une faible variabilité dans la nature ou la composition de la MOD issue des cours d'eau adjacents (Mékong, Fleuve Rouge).

3.3. Synthèse

Les eaux côtières du Vietnam sont soumises à une forte influence d'apports d'eau douce notamment issus du delta du Fleuve Rouge au Nord et du Delta du Mékong au Sud. Cette région est également caractérisée par un climat subtropical qui se traduit par une saison humide de mai à septembre avec de fortes précipitations ainsi qu'une saison sèche d'octobre à avril (Bui et al., 2014 ; Rochelle-Newall et al., 2011). Ces zones sont également soumises à de forts impacts anthropiques liés aux fortes densités de populations mais aussi à une forte activité agricole.

Les résultats obtenus dans les eaux côtières du Vietnam montrent une large prédominance des apports fluviaux sur la dynamique spatio-temporelle de la MOD. Les relations entre $a_{\text{cdom}}(412)$, de $S_{275-295}$, de $[\text{DOC}]$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et la salinité (**Figure 3.16**) n'ont pas montré de variation inter-sites ou encore saisonnière montrant

une certaine constance dans la composition de la MOD ainsi que dans ses processus de dilution.

Une relation linéaire significative, présentant toutefois une certaine dispersion, existe entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et $[\text{DOC}]$ ($r^2 = 0.67^{**}$, $N = 119$, **Figure 3.15**) pour ce site également. Aucune variation significative du lien entre ces deux paramètres n'a pu être mise en évidence ni entre les deux sites d'étude ni entre la saison sèche et la saison humide suggérant une relative stabilité de la nature ou la composition de la MOD. La saisonnalité, dérivée cependant depuis cet échantillonnage qui n'a permis d'avoir qu'une vision très réduite de cette échelle, ne semble donc pas moduler la qualité des apports de MOD. En particulier, aucune modulation significative du lien CDOM-DOC liée à une production marine de MOD n'a pu être relevé depuis notre échantillonnage réalisé dans cette région côtière.

4. Synthèse générale

L'étude de la dynamique de la CDOM et du DOC dans les eaux côtières de la Manche orientale, du Vietnam et de la Guyane française a permis d'observer une large gamme de la variation naturelle de ces deux précédents paramètres. Cette forte amplitude de valeurs rencontrées repose sur le fort contraste inter-sites observé dans les schémas de variation de la dynamique de la CDOM et du DOC (**Figure 3.16**).

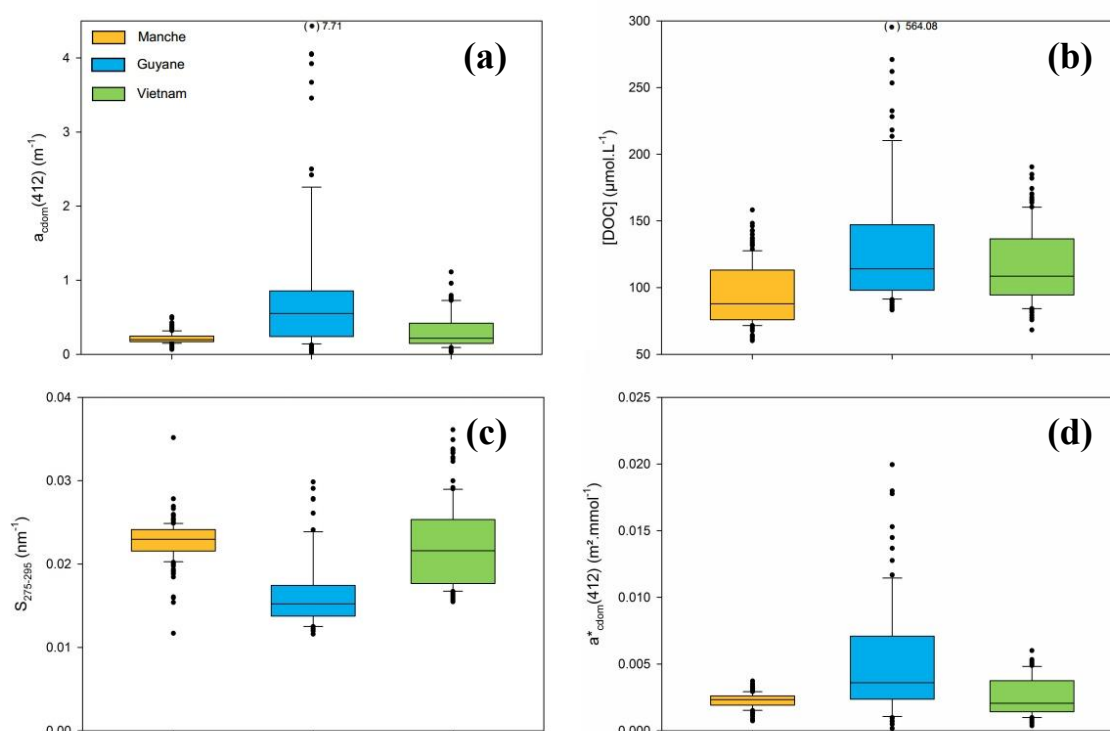


Figure 3.16. Diagramme en boîte représentant les gammes rencontrées dans chaque site atelier pour chaque paramètre, $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), $[\text{DOC}]$ (b), $S_{275-295}$ (c), $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (d).

Ainsi il a été possible d'observer une forte disparité dans les gammes de variations rencontrées pour les différents paramètres étudiés ($a_{\text{cdom}}(412)$, $[\text{DOC}]$, $S_{275-295}$, $a^*_{\text{cdom}}(412)$) (**Figure 3.16**). Le site le plus soumis aux influences fluviales est la Guyane française (**Figure 3.16**). Cette forte influence se traduit par des valeurs médianes de distribution de $a_{\text{cdom}}(412)$, $[\text{DOC}]$ et de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ plus élevées que dans les autres sites étant respectivement de 0.47 m⁻¹, 108 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et de 0.0041 m².mmol⁻¹ (**Figure 3.16**). A l'inverse la valeur médiane de $S_{275-295}$ en Guyane est plus faible

(0.0153 nm^{-1}) que celle observée pour les autres sites traduisant l'origine fortement terrigène de la MOD dans les eaux échantillonnées. Le Vietnam représente une situation intermédiaire, avec des valeurs médianes des différents paramètres étudiés plus faibles, tandis que la Manche présente les plus faibles gammes rencontrées avec les valeurs médianes les plus faibles pour $a_{\text{cdom}}(412)$ et de $[\text{DOC}]$, (respectivement de 0.19 m^{-1} , $79 \mu\text{mol.L}^{-1}$, **Figure 3.16**). De manière inverse à la Guyane, la Manche présente la valeur médiane de $S_{275-295}$ la plus élevée décrivant une influence plus faible des cours d'eau sur cette zone (**Figure 3.16**). Ces faibles gammes rencontrées en Manche sont probablement liées en partie à une plus faible gamme de salinité étudiée ($18.4 - 35 \text{ psu}$). Dans chacun de ces sites, il a toutefois été possible de montrer la forte participation des apports fluviaux dans la dynamique de la CDOM et du DOC se traduisant par une gradation de $[\text{DOC}]$, $a_{\text{cdom}}(412)$, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et de $S_{275-295}$ le long des gradients de salinité observés.

Nos résultats confirment par ailleurs ceux de Fichot et Benner (2012) qui ont suggéré l'emploi de $S_{275-295}$ comme marqueur de l'origine terrigène de la MOD. Les valeurs de ce paramètre ont montré fort lien avec la salinité attestant de l'intérêt de ce marqueur optique pour suivre l'origine de la MOD. Les relations identifiées dans les différents sites sont en accord avec les résultats de ces précédents auteurs et soulignent le fait que dans les systèmes côtiers fortement influencés par les cours d'eau, plus la valeur de $S_{275-295}$ est faible, plus la MOD en présence est d'origine terrigène.

Des modulations saisonnières dans l'origine de la MOD ont pu être en particulier mises en évidence dans les eaux côtières de la Manche orientale. Dans ce cas, $S_{275-295}$ n'a montré aucune variation en réponse à la forte production autochtone de MOD liée au bloom printanier de *P.globosa*. La pente spectrale $S_{350-500}$, suggérée également dans de précédents travaux comme un potentiel marqueur optique de l'origine du CDOM (Babin et al., 2003 ; Astoreca et al., 2009) n'a quant à elle montré aucune sensibilité à un apport terrigène ou autochtone de MOD.

Dans chaque site, il a été possible d'identifier des relations linéaires hautement significatives entre le coefficient d'absorption $a_{\text{cdom}}(412)$ et les concentrations en

DOC. Le potentiel d' $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ pour estimer les concentrations en DOC des eaux côtières a souvent été souligné (Vodacek et al., 1995 ; Ferrari et al., 1996 ; Ferrari, 2000 ; Green et Blough, 1994 ; Blough et Del Vecchio, 2002 ; Mannino et al., 2008). Nos résultats confirment que ces relations diffèrent fortement d'un site à l'autre et qu'elles comportent donc un caractère strictement régional. En effet, si l'on compare les relations obtenues dans nos sites d'étude à celles déjà identifiées dans d'autres sites côtiers sous forte influence fluviale on observe une très forte disparité (**Figure 3. 16 a**). La même observation est faite si l'on compare nos relations à celles établies pour le coefficient d'absorption de la CDOM à 350 nm, $a_{\text{cdom}}(350)$ (**Figure 3.17 b**). Il apparaît toutefois, que l'ordonnée à l'origine de ces relations semble peu varier [50-100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$] indiquant une dilution des apports fluviaux dans des eaux du large pauvres en CDOM et en DOC. Les pentes de ces relations varient en revanche fortement, soulignant une variabilité régionale dans la nature et la composition de la MOD. Différentes études ont également mis en évidence une forte variation de la relation CDOM-DOC à l'échelle saisonnière au sein d'un même site (Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Del Vecchio et Blough, 2004). Une telle variation a été observée ici notamment en Manche orientale. Ce site côtier possède en effet la particularité d'être affecté par un bloom phytoplanctonique printanier notamment de *P.globosa* qui modifie très fortement la dynamique de la MOD (Vantrepotte et al., 2007). Durant cette époque, le phytoplancton (et les produits de dégradation qui lui sont associés) représentent une source de substances organiques notamment via des processus d'excrétion et d'exsudation (Mykkestad, 2000) qui altèrent très fortement les relations entre les propriétés optiques et la composition de la MOD (Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002b). En effet, durant le bloom printanier de *P.globosa* il n'est plus possible d'observer de relation significative entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC]. Dans les autres sites étudiés (Guyane française, Vietnam), une telle modification liée à une participation significative d'une production biologique de CDOM et de DOC n'a pas pu être observée depuis les échantillonnages réalisés. Une variabilité saisonnière a pu être mise en évidence au sein des eaux côtières de Guyane, mais toutefois, elle peut être mise en relation avec une

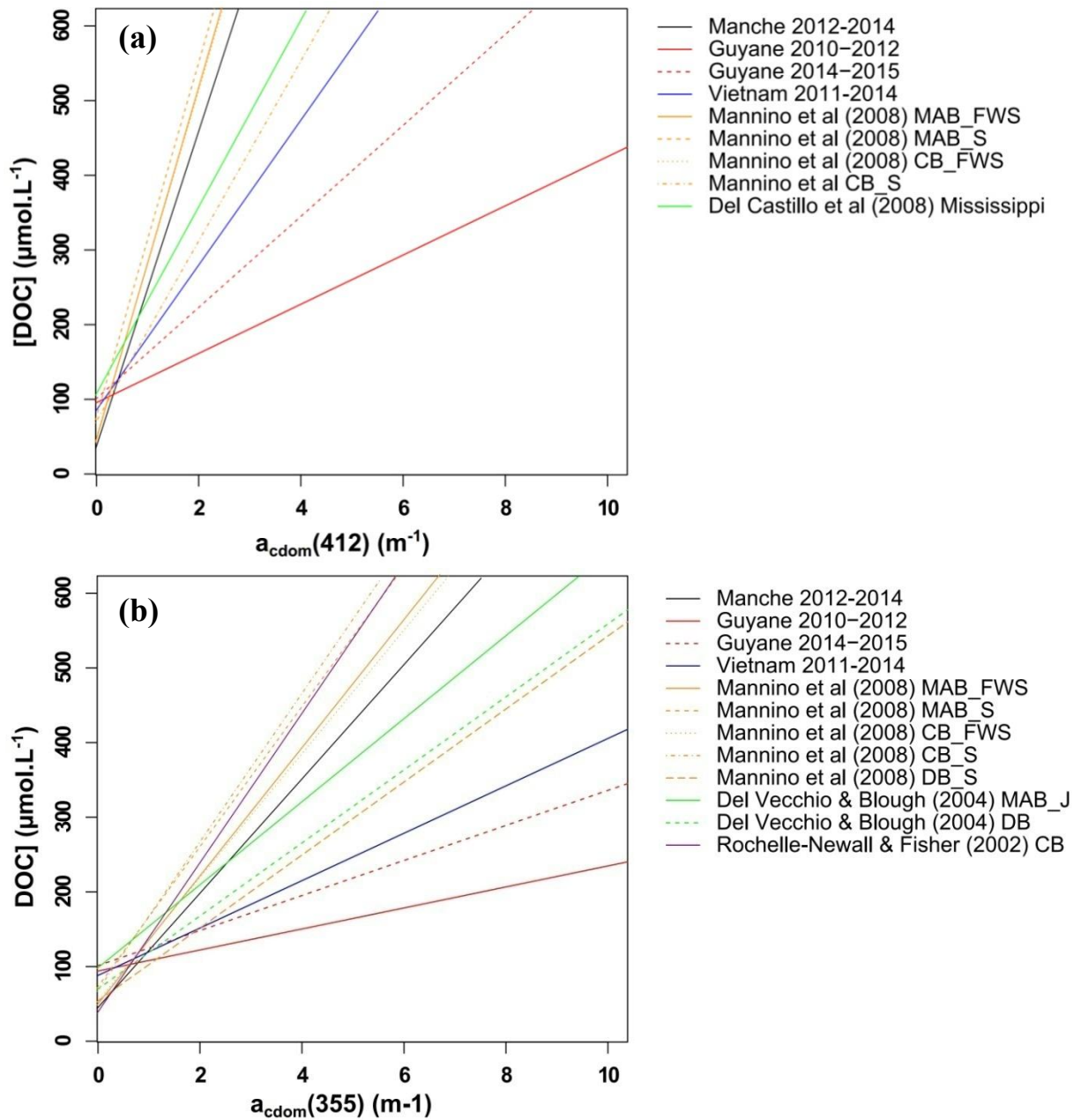


Figure 3.17. Inter-comparaison des relations obtenues entre $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), $a_{\text{cdom}}(355)$ (b) et les concentrations en DOC avec d'autres relations issues de la littérature obtenues dans divers milieux côtiers (Mannino et al., 2008 ; Del Castillo et al., 2008 ; Del Vecchio et Blough, 2004 ; Rochelle-Newall et Fisher, 2002b).

augmentation du débit du fleuve Mahury en lien avec le début de la saison des pluies. Ainsi il s'agirait d'une modification de la nature de la CDOM en lien avec un important lessivage des sols riches en substances humiques dans cette région. L'échantillonnage réalisé dans les eaux côtières du Vietnam n'offre qu'une vision très parcellaire de la dynamique de la CDOM et du DOC ne permettant pas de conclure de manière formelle à l'absence de variabilité saisonnière de la relation identifiée.

L'estimation des concentrations en DOC dans les eaux côtières à partir du coefficient d'absorption de la CDOM mesuré soit *in situ* soit via la télédétection "couleur de l'eau" nécessite d'établir des relations empiriques entre CDOM et DOC telles que celles observées dans chacun des trois sites étudiés. L'utilisation de relations directes entre le CDOM et le DOC semble cependant d'après nos résultats difficilement applicables en pratique compte tenu des variations observées aux échelles régionales et saisonnières. Ceci vient confirmer de précédentes observations qui avaient mis en exergue l'impact sur ce type de relations d'une production autochtone de MOD (Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher 2002a ; Del Vecchio et Blough, 2004) ou une variabilité saisonnière liée aux processus de photo-dégradation (Moran et al., 2000 ; Osburn et al. , 2001).

L'objectif du chapitre suivant a été de déterminer dans un premier temps s'il était possible d'améliorer notre évaluation des concentrations en DOC à partir des propriétés optiques de la CDOM en s'affranchissant de cette variabilité naturelle dans la relation entre l'absorption de la CDOM et [DOC] dans les zones côtières à forte influence d'apports terrigènes.

Chapitre 4

**Relations entre matière organique colorée (CDOM)
et carbone organique dissous (DOC) dans des eaux
côtières contrastées: implication pour l'estimation
du DOC depuis la télédétection spatiale**

Chapitre 4

Relations entre matière organique colorée (CDOM) et carbone organique dissous (DOC) dans des eaux côtières contrastées: implication pour l'estimation du DOC depuis la télédétection spatiale

Dans le cadre de cette étude, des échantillonnages de surface ont été réalisés dans trois sites côtiers fortement influencés par des apports fluviaux de MOD (Manche orientale, Guyane française, Vietnam). Les données recueillies ont permis de couvrir une large gamme de variation naturelle du DOC et les propriétés optiques de la CDOM dans de tels milieux (Chapitre 3). Nos résultats ont permis de confirmer que la pente spectrale de la CDOM $S_{275-295}$ peut être utilisée comme traceur des apports terrigènes de MOD et un descripteur de l'évolution du coefficient d'absorption spécifique $a^*_{\text{cdom}}(412)$ dans des milieux où de tels apports allochtones prédominent. Nous avons pu mettre également en évidence dans ces milieux que l'évolution de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et de $S_{275-295}$ étaient hautement corrélées à celle de $a_{\text{cdom}}(412)$ traduisant un lien fort entre l'évolution quantitative et qualitative de la CDOM au cours du processus de dilution des apports fluviaux au sein du milieu côtier. A partir de ces observations sur les données récoltées ($N = 158$) nous avons pu proposer des relations généralisables afin d'évaluer $a^*_{\text{cdom}}(412)$ à partir de $a_{\text{cdom}}(412)$ et de $S_{275-295}$. La validité de ces formulations a été confirmée à partir d'un jeu de données indépendantes issues d'autres régions côtières ($N = 223$) et a montré une précision moyenne de 15.8 % dans les estimations des concentrations en DOC dérivées à partir du formalisme général proposé. Ceci démontre l'intérêt de la méthode d'inversion proposée pour l'étude de la distribution du DOC sur de larges échelles spatiales que ce soit à partir de mesures in situ de $a_{\text{cdom}}(412)$ ou de la distribution de $a_{\text{cdom}}(412)$ issue de la télédétection couleur de l'eau. Toutefois, une limitation de l'emploi de cette méthodologie aux zones côtières sous forte influence fluviale a pu être identifiée. En effet, celle-ci montre une perte de sensibilité dans le cadre d'une participation biologique significative associée notamment aux hautes concentrations en chlorophylle a . Ces résultats qui ont fait l'objet d'une publication dans Optics Express (Vantrepotte et al., 2015, Annexe 3) font l'objet de la première partie de ce chapitre.

Dans une seconde partie, la validité des précédentes observations et des formulations précédemment proposées a été établie sur la base d'un jeu de données étendu ($N = 139$) rassemblant des données acquises dans les eaux côtières du Vietnam ($N = 84$, TOSCA VITEL, PI S. Ouillon), de Guyane française ($N = 31$, TOSCA MODOC, PI. V; Vantrepotte) et dans les eaux côtières de la Baie de Marseille ($N = 24$, SUNMEX, PI. R. Sempéré) de manière ultérieure à celles considérées dans le précédent article.

CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation.

**Vantrepotte, V.^{1,2,*}, Danhiez, F.P.¹, Loisel, H.^{1,3,4}, Ouillon, S.^{3,4}
Mériaux, X.¹ and Cauvin, A.¹**

*1 Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG), Université du Littoral Cote d'Opale, 28
avenue Foch, BP 80,
62930 Wimereux, France*

2 CNRS Guyane, USR 3456, 2 av. Charlery, 97300 Cayenne

*3 Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Université de Toulouse, UPS (OMP),
UMR 5566 LEGOS,*

14 av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

*4 Space Technology Institute (STI), Vietnam Academy of Science & Technology (VAST), 18
Hoang Quoc Viet,*

Cau Giay, Ha Noi, Viet Nam.

*[*vincent.vantrepotte@univ-littoral.fr](mailto:vincent.vantrepotte@univ-littoral.fr)*

Abstract

Increasing our knowledge on dissolved organic carbon (DOC) spatio-temporal distribution in the coastal ocean represents a crucial challenge for better understanding the role of these ecosystems in the global oceanic carbon cycle. The assessment of DOC concentration from the absorption properties of the colored part of the dissolved organic matter (a_{cdom}) was investigated from an extensive data set covering a variety of coastal environments. Our results confirmed that variation in the $a_{\text{cdom}}(412)$ to DOC ratio ($a^*_{\text{cdom}}(412)$) can be depicted from the CDOM spectral slope in the UV domain ($S_{275-295}$). They also evidenced that regional first order variation in both $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ are highly correlated to variation in $a_{\text{cdom}}(412)$. From these observations, generalized relationships for estimating $a^*_{\text{cdom}}(412)$ from $S_{275-295}$ or $a_{\text{cdom}}(412)$ were parameterized from our development sites ($N = 158$; English Channel, French Guiana, Hai Phong Bay) and tested against an independent data set covering others coastal regions ($N = 223$; French Polynesia, Rhone River estuary, Gulf of Maine, Chesapeake Bay, Southern Middle Atlantic Bight) demonstrating the possibility to derive DOC estimates from *in situ* CDOM optical properties with an average accuracy of $\sim 16\%$ over very contrasted coastal environments (with DOC ranging from 50 to 250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). The applicability of these generalized approaches was evaluated in the context of ocean color remote sensing observation emphasizing the limits of $S_{275-295}$ based formulations and the potential for a_{cdom} -based approaches to represent a compelling alternative for assessing synoptic DOC distribution.

1. Introduction

Dissolved organic carbon (DOC) represents the largest reservoir of organic carbon in the ocean (Bates and Hansell, 1999; Hedges, 2002; Ludwig et al., 1996; Chen and Borges, 2009). Considering the large DOC inputs from terrestrial ecosystems and marine production as well as the important fluxes occurring in coastal waters through carbon mineralization or export processes, the understanding of DOC dynamics in continental margins represents a key issue for better constraining the actual role of these ecosystems in the global carbon cycling (Gattuso et al., 1998; Chen 2004). This however represents an important challenge considering the wide spatial and temporal variability of DOC loads in these ecosystems where numerous and complex physical and biogeochemical factors regulate the interaction between the diverse source or sink processes controlling this carbon reservoir.

The understanding of the actual carbon stock represented by ocean margins DOC and its fate over the river to ocean continuum is currently limited by the very few information available on DOC distribution in these waters, with data often restricted to very punctual observations. The crucial need of an increasing spatial and temporal coverage in DOC measurements can be however facilitated by the possible assessment of DOC distribution from *in situ* or satellite measurements of the optical properties (absorption, fluorescence) of the colored part of the dissolved organic matter (CDOM). The use of CDOM optical properties as a proxy for DOC concentration relies however on an accurate characterization of the CDOM-DOC relationship. The presences of significant linear CDOM-DOC relationships have been documented in various estuarine and coastal domains in the recent years (Ferrari, 2000; Del Vecchio et Blough, 2004; Guéguen et al., 2005; Del Castillo and Miller, 2008; Mannino et al., 2008; Fichot and Benner, 2011, 2012; Lopez et al., 2012; Yang et al., 2013; Rochelle-Newall et al., 2014). While the latter studies have evidenced that CDOM and DOC behave consistently in coastal waters dominated by terrestrial discharges due to the conservative mixing of CDOM and DOC along the salinity gradient, they also illustrated the wide variability

existing in the linkage between CDOM and DOC at both seasonal and regional scales. This feature can be attributed to temporal modulations as well as to spatial heterogeneity in DOC and CDOM inputs and removing processes. In addition to variability in catchment area characteristics and estuarine biogeochemical processes (Fichot and Benner, 2012; Yang et al., 2013), variation in the importance of photodegradation processes affecting differently CDOM and DOC kinetics or modulations in the relative contribution of the autochthonous production of DOM have been shown to be major factors modifying or altering the connection between CDOM and DOC (Mannino et al., 2008; Fichot and Benner, 2012).

Recently, Helms et al. (Helms et al., 2008) have documented that the CDOM slope in the UV domain (275-295 nm, $S_{275-295}$) represents a relevant indicator of DOM molecular weight which variation. The present study aims at characterizing the link between CDOM absorption properties and DOC content within three contrasted coastal ecosystems under the influence of terrestrial inputs of DOM (Eastern English Channel, French Guiana, and Vietnam). The specific aims are to define a_{cdom} -DOC relationships in these three coastal sites and to test the pertinence of $S_{275-295}$ for describing variation in the a_{cdom} /DOC ratio when considering regional heterogeneities in DOM origin and dynamics. The practical use of this proxy for improving our ability to assess DOC in the context of large scale ocean color remote sensing application is finally specifically assessed from the data gathered in the latter three coastal sites as well as from independent CDOM-DOC data set gathering a variety of coastal waters differently impacted by DOM terrestrial discharges. A simple approach to derive the CDOM spectral slope coefficient in the UV domain is proposed in this context.

2. Materials and Methods

2.1. Development data set

2.1.1. Sampling strategy

Three contrasted coastal sites were investigated in both estuarine and marine waters ($N = 158$) for the development of the model (**Table 4.1**, **Figure 4.1**). These three coastal sites allow a wide representation of the natural variation in DOC and CDOM dynamics in both temperate and tropical waters with watershed differently influenced by anthropogenic forcing. About 77 % of the stations are directly impacted by river inputs, while the others ($N = 36$) are under oceanic influence. The present data set only gathers measurements performed in the sea surface layer (< 2 m).

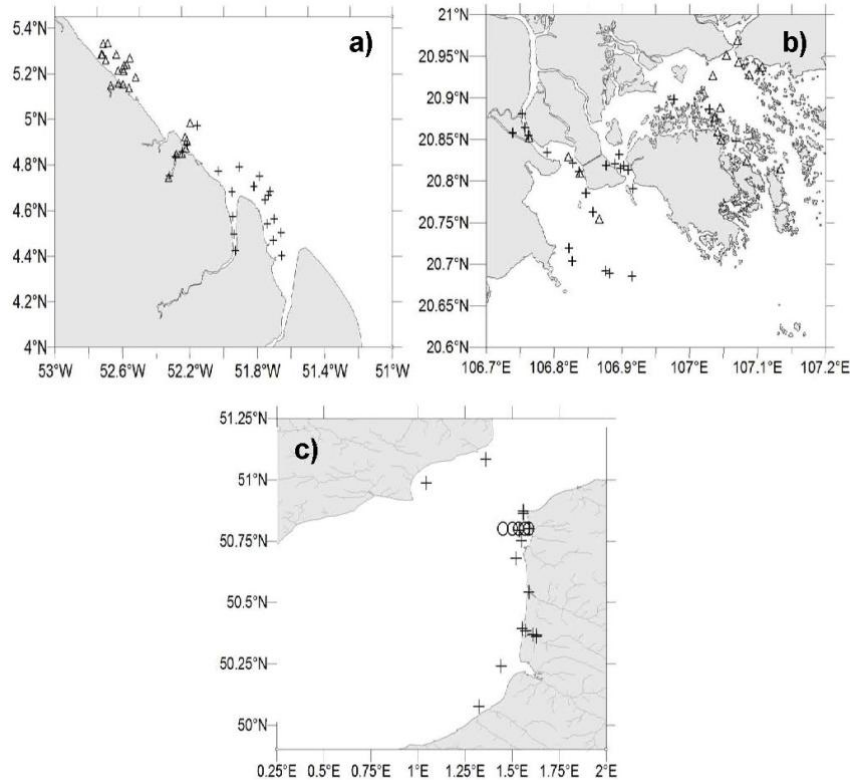


Figure 4.1. Location of the stations sampled in the frame of this study. (a) French Guyana cruises in 2010 (triangle) and 2012 (cross). (b) VITEL cruises sampling stations within the Hai Phong bay and Red River Delta in Vietnam in 2011 (triangle) and 2013 (cross). (c) Stations biweekly visited along a coastal-offshore transect (circle) in the eastern English Channel or during short episodic cruises within coastal and estuarine waters of the English Channel (cross) in 2012 and 2013.

Table 4.1. *Description of the development and validation (in bold) data sets.*

Site	Date	Number of stations
French Guiana	17 - 21 October 2010	24
	28 May - 05 June 2012	25
Vietnam	07 - 17 November 2011	17
	28 June - 07 July 2013	24
Eastern English Channel	03 February-19 April 2012	43
	28 February - 04 April 2013	25
French Polynesia	22 - 29 November 2004	32
Rhone River	December 2007 - April 2009	17
SeaBASS (Southern Middle Atlantic Bight)	BIOME 1 : 30 March - 1 April 20005	20
	BIOME 2 : 26 -30 July 2005	19
	BIOME 3 : 9 -12 May 2006	50
SeaBASS (Chesapeake Bay)	5 May 2005	9
	3 November 2005	13
	6 September 2007	17
SeaBASS (Gulf of Maine)	BIOD01 : 26 - 30 April 2007	15
	BIOD02 : 26 - 28 May 2007	18
	BIOD03 : 6 - 8 June 2007	13

The first site is the French Guiana coastal waters sampled during dry (October 2010, N = 24) and wet seasons (May 28 to June 05 2012, N = 25, **Figure 4.1 a**) with stations specifically located in water masses influenced by the Oyapock, Approuague, Mahury and Kourou rivers. In addition to the impact of these local rivers, this tropical coastal domain is characterized by permanent influence of the Amazon River outputs (Dessier and Donguy, 1994; Vantrepotte et al., 2013). The second site corresponds to the Vietnamese coastal water masses located in Red River Delta, Ha Long and Hai Phong Bays sampled during the dry season (November 2011, N = 17) and the wet season (June 2013, N = 24) (**Figure 4.1 b**). The last site is the coastal zone of the eastern English Channel, and in the Authie and Canche rivers, which has been sampled during winter and early spring season in 2012 and 2013 (N = 68, **Figure. 4.1 c**). This coastal area is influenced by rivers of lesser importance (e.g. Somme and Seine rivers) when compared to the two previous ones, being also characterized by the presence of a strong

phytoplankton spring bloom which potentially modulates the regional DOM dynamics in this area (Vantrepotte et al., 2013).

2.1.2. CDOM absorption

CDOM absorption spectra were measured following the NASA protocol (Mitchell et al., 2003). Seawater samples were filtered under gentle vacuum (<5 mm Hg) through 0.2 µm polycarbonate membranes (Whatman Nuclepore, 47 mm). Samples were placed in pre-combusted (450°C, 6h) brown glass bottles and stored under refrigeration (4°C) until laboratory analysis. Before the analysis, CDOM samples were reheated to room temperature to avoid any bias induced by temperature differences between sample and reference (Milli-Q water). CDOM absorbance spectra were measured every nanometer from 250 to 850 nm using a double-beam Ultraviolet-Visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-2450) with a 100 mm Suprasil quartz cell. CDOM absorption coefficient $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ are then calculated from absorbance measurements using the following equation :

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = 2.303.A(\lambda)/L \quad \text{Eq. (4.1)}$$

where $A(\lambda)$ is the absorbance of the filtered seawater sample at the specific wavelength λ and L is the optical pathway of the quartz cell in meters (here 0.1 m).

As recommended by Babin et al (Babin et al., 2003) a baseline correction was applied to each spectrum by subtracting the average absorbance in the range 680-690 nm to the whole spectrum. The absorption spectral shape of CDOM is typically described through a single exponential function (Bricaud et al., 1981):

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = a_{\text{cdom}}(\lambda_0)e^{-S(\lambda-\lambda_0)} \quad \text{Eq. (4.2)}$$

where $a_g(\lambda)$ is the absorption coefficient at the wavelength λ , $a_{\text{cdom}}(\lambda_0)$ the absorption coefficient at reference wavelength λ_0 , and S the spectral slope in the spectral range from λ_0 to λ with $\lambda_0 < \lambda$.

Variation in the spectral signature of CDOM in the UV domain has been shown to be appropriated for investigating DOC/CDOM relationship in various coastal sites (Fichot and Benner, 2011; Helms et al., 2008). In this study, S_{cdom} was therefore derived between 275 and 295 nm ($S_{275-295}$) through a log-linearization of CDOM absorption spectra.

2.1.3. DOC concentration

Glass bottles and vials used for filtering and storing DOC samples were previously cleaned (basic detergent sodium hydroxide, Extran® MA 01, and 10% diluted HCl solution), then rinsed with ultrapure water (resistivity $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, ultraviolet oxidized) and finally placed at 450°C for 6 hours. Seawater samples for DOC analysis were filtered under gentle vacuum ($< 5 \text{ mm Hg}$) through $0.7 \mu\text{m}$ pre-combusted 47 mm glass fiber membranes (Whatman GF/F). For each station, DOC was sampled in triplicate and stored under refrigeration (4°C) before analysis for short storage duration time ($< 24 \text{ h}$). For longer storage periods, samples were acidified (0.1 % hydrochloric acid) prior to refrigeration in order to minimize DOC biological alteration processes.

DOC concentrations ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) were measured by High Temperature Combustion Oxidation (HTCO, Shimadzu TOC-VCSH). 100 μL injections of every sample were repeated (three to five times) until the coefficient of variation of the measurements decreased below 2%. The accuracy of [DOC] measurements was checked at device startup and then every six samples using the deep sea water consensus reference material (CRM, Hansell Laboratory, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami) from batch 12, 2012 (41-44 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Calibration curves were computed using potassium hydrogen phthalate solution (KHP) ranging from 10-400 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A new calibration curve was performed after each catalyst and air bottle replacement. The instrument carbon blank was obtained by averaging numerous ultrapure water injections ($N = 90$, mean = 4.78 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). This value (4.78

$\mu\text{mol.L}^{-1}$) was then subtracted from each sample measurement and only samples with an absolute difference under 10 % between triplicates were considered.

2.1.4. Ancillary data

In addition to the latter discrete samples in CDOM and DOC, vertical profiles of salinity, temperature were acquired with a Sea Bird Electronics SBE37-SI probe. For Guianese and Vietnamese samples only, the marine reflectance was acquired with TRIOS radiometers according to the protocol described in Lubac and Loisel (Lubac and Loisel, 2007).

2.2. Validation data set

Besides the samples collected in the three coastal sites investigated, a validation data set was built gathering external sea surface (depth < 4m) CDOM and DOC measurements. This data set is firstly composed by measurements hosted by the SeaBass data base (NASA Ocean Biology Processing Group, seabass.gsfc.nasa.gov). The latter data have been collected during multiple cruises conducted within the coastal waters of the southern Middle Atlantic Bight between 2005 and 2007 (N=39, BIOD01, BIOD02, BIOD03), Chesapeake Bay (N=89, BIOME1, BIOME2, BIOME3) and Gulf of Maine (N=46, BIODIVERSITY) (Mannino et al., 2008; Pan et al., 2008). Further, data from the Rhône river delta (France, N = 19, Para et al., 2010), and from a tropical lagoon (southwest lagoon of New Caledonia, N = 32, Mari et al., 2007) were also considered. This validation data set therefore covers a wide range of biogeochemical conditions. Waters of the southern Middle Atlantic Bight are strongly impacted by riverine discharge into the Delaware and Chesapeake Bays, and are characterized by large variability range for $a_{\text{cdom}}(412)$ ($[0.05 - 1]$, m^{-1}) and $[\text{DOC}]$ ($[50 - 250]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$) values. Data from the Rhône river delta are strongly under the influence of freshwater inputs

with high levels of $a_{\text{cdom}}(412)$ ($[0.5 - 1.5]$, m^{-1}) and $[\text{DOC}]$ ($[67 - 216]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Data from the southwest lagoon of New Caledonia consists in shallow water samples (< 20 m depth) characterized by terrestrial inputs from the nearshore domain into surrounding ultra-oligotrophic oceanic waters and therefore presents the lowest range of $a_{\text{cdom}}(412)$ ($[0.03 - 0.41]$, m^{-1}) and $[\text{DOC}]$ ($[59 - 85]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$) values.

2.3. Statistics

The accuracy of $[\text{DOC}]$, $a_{\text{cdom}}^*(412)$ and $S_{275-295}$ estimates has been evaluated using various statistical indicators including the root mean squared difference (RMSD), the mean relative absolute difference (MRAD) and the mean relative difference (Bias) expressed respectively as:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{N}} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

$$\text{MRAD} = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_i - x_i|}{x_i} \quad \text{Eq. (4.4)}$$

$$\text{Bias} = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{y_i - x_i}{x_i} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

where N is the number of samples in the data set, x_i the measured value and y_i the estimated value of the parameter of interest.

3. Results and discussion

3.1. CDOM optical properties and DOC content variability

Samples collected in Vietnam and French Guiana coastal regions globally illustrate the range of variability between freshwaters and marine end-members (salinity $[0 ; 34.8 \text{ psu}]$ and $[0 ; 32 \text{ psu}]$, respectively) while measurements performed in the estuarine and coastal waters of the eastern English Channel are mostly representative of brackish and

marine waters with salinity values higher than 18 psu (**Table 4.2**). The overall range of variation in $a_{\text{cdom}}(412)$ and DOC for the whole dataset is $[0.097\text{--}4.054 \text{ m}^{-1}]$ and $[51\text{--}253 \mu\text{mol.L}^{-1}]$, respectively. The maximal $a_{\text{cdom}}(412)$ and DOC values are observed in Guianese estuarine waters reflecting the larger riverine inputs of DOM for these tropical coastal waters (Loisel et al., 2009; Vantrepotte et al., 2012). Vietnamese samples show in comparison lower $a_{\text{cdom}}(412)$ and DOC values for low salinity extreme samples (0.78 m^{-1} and $174 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Data for the eastern English Channel correspond to coastal water masses influenced by river discharges of lesser amplitude and are in agreement with the range of variation already reported for this coastal region (Ferrari, 2000; Vantrepotte et al., 2007; Babin et al., 2003).

Tableau 4.2. Mean, standard deviation, and range values of salinity, $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}), $S_{275-295}$ (nm^{-1}), DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$) measurements in the French Guiana, eastern English Channel and Vietnamese coastal waters. N represents the number of samples.

	French Guiana	Eastern English Channel	Vietnam
Salinity	25.55 ; 11.17 [0.02 -34.82] (N = 49)	34.2 ; 2.88 [18.4 - 35.24] (N = 68)	21.33 ; 11.42 [0.27 - 31.95] (N = 41)
$a_{\text{cdom}}(412)$	0.63 ; 0.96 [0.097 - 4.054] (N = 49)	0.19 ; 0.07 [0.128 - 0.506] (N = 68)	0.38 ; 0.20 [0.14 - 0.791] (N = 41)
$S_{275-295}$	0.0145 ; 0.0015 [0.0116 -0.018] (N = 25)	0.0231 ; 0.002 [0.0154 - 0.0258] (N = 68)	0.0182 ; 0.0023 [0.0155 - 0.0256] (N = 41)
[DOC]	113.88 ; 38.47 [83.18 - 253.38] (N = 49)	78.97 ; 17.66 [51.0 ± 158.18] (N = 68)	108.99 ; 24.73 [75.48 - 174.32] (N = 41)
$a^*_{\text{cdom}}(412)$	0.0057 ; 0.00407 [0.00094 -0.01995] (N = 49)	0.0025 ; 0.00044 [0.00168 -0.00373] (N = 68)	0.0032 ; 0.00107 [0.00144 -0.00601] (N = 41)

For each site, strong negative relationships are found between $a_{\text{cdom}}(412)$, DOC and salinity ($p < 0.001$, **Figure 4.2 a, b**). These CDOM and DOC dilution gradients from

fresh to marine waters underline the predominant impact of terrestrial inputs in the dynamics of DOM for the coastal sites investigated. Besides this general pattern, the dispersion found for each site in the CDOM or DOC dependence with salinity reflects variation in DOM sources and mixing processes experienced during the different cruises performed within these coastal margins. As a matter of fact, the large dispersion around the linear mixing curve for the low salinity waters of French Guiana ($S < 25$ psu, **Figure 4.2 a, b**) reveals the multiple riverine sources of DOM as well as seasonal modulation between wet and dry seasons. Similarly, the high scatter observed in the eastern English Channel especially for the most marine DOC samples ($S > 32$ psu) might be related to the seasonal variation in the relative contribution of marine produced DOM in these waters (Ferrari, 200; Vantrepotte et al., 2007; Babin et al., 2003).

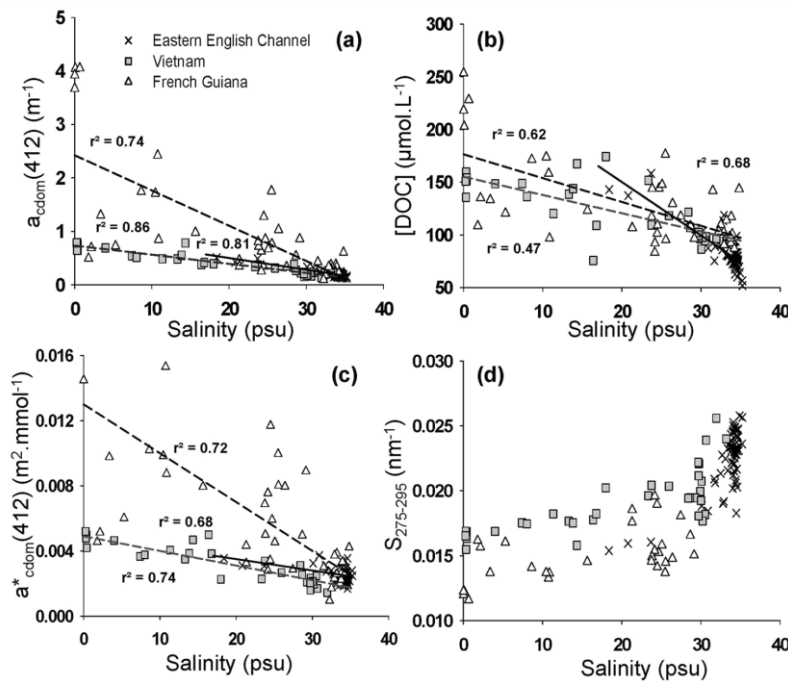


Figure 4.2. Relationships between salinity and a) $a_{cdom}(412)$, b) DOC, c) $a^*_{cdom}(412)$ and d) $S_{275-295}$, for the French Guiana, Vietnam and eastern English Channel coastal waters.

The $a_{\text{cdom}}(412)/\text{DOC}$ ratio (thereafter denoted as $a^*_{\text{cdom}}(412)$) values range from 0.00094 to 0.01995 $\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$ from marine dominated to freshwater dominated environments (Table 2). $a^*_{\text{cdom}}(412)$ salinity gradient however present strong regional translating variation in the removal and mixing processes affecting DOC and CDOM in the different coastal margins investigated. As a matter of fact, the decreasing gradient in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ with salinity was particularly strong in French Guiana with $a^*_{\text{cdom}}(412)$ values diminishing by a factor of 21.2 from fresh to oceanic waters. This pattern contrasts with the smoother dilution patterns observed in the Vietnamese and eastern English Channel waters where $a^*_{\text{cdom}}(412)$ decreased by a factor of 4.2 and 2.2 along the salinity gradient, respectively. These regional heterogeneities were particularly marked for samples with salinity <32 psu (**Figure 4.2 c**) while $a^*_{\text{cdom}}(412)$ inter or intra-site variability in the marine domain ($\text{Sal} > 32$ psu) was very weak with data slightly varying around an average value of $0.0024 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (overall CV = 21 %).

A strong nonlinear dependence between $S_{275-295}$ and salinity was observed within the three coastal sites investigated (**Figure 4.2 d**). While the lowest $S_{275-295}$ values were observed in freshwaters environments (minimum of 0.01116 nm^{-1} in French Guiana), $S_{275-295}$ increased sharply towards marine waters reaching a maximum value of 0.0258 nm^{-1} in the eastern English Channel (**Table 4.2**). The latter spatial patterns for the CDOM spectral signature in the UV domain were not associated with concurrent trends in the visible part of the spectrum (not shown) in agreement with previous observations performed in various coastal environments (Fichot and Benner, 2012; Yang et al., 2013; Helms et al., 2008; Xie et al., 2012; Bracchini et al., 2010; Spencer et al., 2010). Such variation in $S_{275-295}$ along the salinity gradient underlines the potential for this optical descriptor to be used as a relevant tracer of the terrestrial origin of the dissolved organic matter. Specifically, increasing patterns in $S_{275-295}$ are related to the decrease in the molecular weight and aromaticity of CDOM from fresh to marine waters (Helms et al., 2008; Granskog et al., 2012; Spencer et al., 2012). Fichot and Benner (Fichot and Benner, 2012) demonstrated from a detailed study based on *in situ* and experimental

measurements that this non linear pattern does not correspond to a simple dilution process but is rather shaped by the joint impact of the physical mixing of chromophores of fresh and marine origin and an increased influence of photobleaching processes along the salinity (turbidity) gradient. Conversely, other processes such as flocculation, biological activity (microbial alteration or marine production of DOM), variations in the water masses characteristics (e.g. pH, ionic strength or inorganic species: nitrate, nitrite) or inputs from re-suspension processes have been shown to have only a moderated or restricted impact on $S_{275-295}$ natural variability (Fichot and Benner, 2012; Lopez et al., 2012; Yang et al., 2013; Helms et al., 2008).

3.2. Regional CDOM-DOC relationships

The overall co-variation in the dilution patterns for CDOM and DOC allows the definition of significant linear regional relationships between the latter two parameters (**Figure 4.3**). While these parameterizations should be confirmed from extended *in situ* sampling allowing to fully capture the whole salinity gradient as well as seasonal variation in DOM origin, our results suggest the potential for CDOM absorption coefficient to be used as a valuable proxy from estimating DOC in the three coastal sites investigated from *in situ* or remote sensing $a_{\text{cdom}}(412)$ observations. This confirms the observations already documented by several authors in a variety of continental margins influenced by terrestrial inputs of DOM (Ferrari, 200; Del Vecchio and Blough, 2004; Blough and Del Vecchio, 2002; Guéguen et al., 2005; Del Castillo and Miller, 2008; Fichot and Benner, 2012; Lopez et al., 2012; Yang et al., 2013).

Strong regional discrepancies are however observed between the three coastal sites investigated (**Figure 4.3 a, b, c**). Slope values of the $a_{\text{cdom}}(412)$ vs DOC relationship in the eastern English Channel ($213.3 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$) and Vietnamese coastal waters ($94.13 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$) are in the range of those documented in other coastal areas (e.g. Mannino et al., 2008 and references therein). Conversely, the slope for the French Guiana coastal waters significantly departs from the two latter regions ($32.9 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$ at 412 nm) being

at the lower end of the values already reported for estuarine environments (e.g. Yang et al., 2013; Spencer et al., 2010). The latter features are coherent with the high average CDOM specific absorption coefficient $a_{\text{cdom}}^*(412)$ for this area ($0.01535 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$) when compared to the two other coastal sites (0.00556 and $0.01043 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$ for the English Channel and Vietnamese coastal waters, respectively). Similar features are observed for the intercept which is maximal in French Guiana emphasizing a low proportion

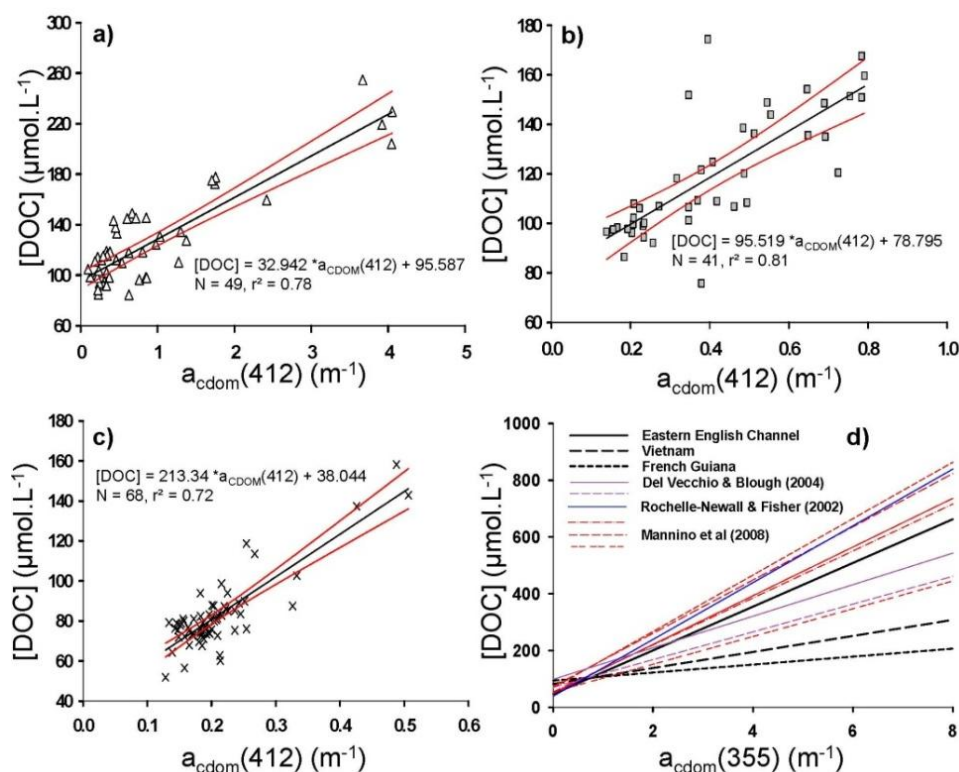


Figure 4.3. $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC linear relationships (black lines) in (a) the eastern English Channel, (b) French Guiana, and (c) Vietnamese coastal waters. The red lines in (a), (b), and (c) delimit the 95% confidence intervals. The relationships at 355 nm in these three regions (eastern English Channel: $N = 68$, $r^2 = 0.77$, Vietnam: $N = 41$, $r^2 = 0.73$, French Guiana: $N = 49$, $r^2 = 0.79$) are compared with those reported in the literature for diverse coastal waters under the influence of river discharges in DOM (Middle Atlantic Bight (MAB), Chesapeake Bay (CB) and Delaware Bay (DB), (Del Vecchio and Blough, 2004; Mannino et al., 2008; Rochelle-Newall and Fisher 2002a).

of uncolored DOC ($95.6 \mu\text{mol.L}^{-1}$) while this proportion tends to increase in the coastal waters of Vietnam and in the eastern English Channel ($80.8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $38.0 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively). The latter regional variations in the coefficients of the CDOM-DOC relationships are related to modulations in DOM origin as well as in the regulating processes acting on its dynamics. The impossible generalization of such a_{cdom} to DOC relationships for deriving synoptic DOC estimates in coastal waters is also illustrated from the large discrepancies between the parameterizations derived from our data set and those already reported in other coastal regions at 355 nm (Figure 4.3 d, Del Vecchio and Blough, 2004; Mannino et al., 2008; Rochelle-Newall and Fisher, 2002a).

3.3. Generalized parameterizations

3.3.1. $S_{275-295}$ based approach

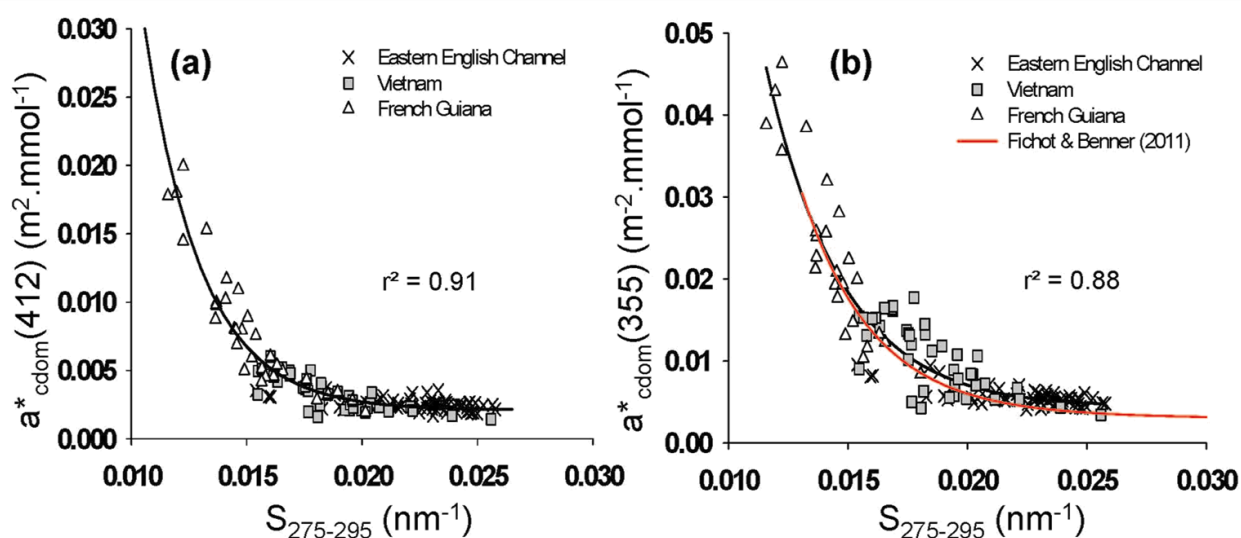


Figure 4.4. a) Relationship between $a_{\text{cdom}}^*(412)$ and $S_{275-295}$ for the development data set gathering data collected in French Guiana, Vietnamese and English Channel coastal waters. The same relationship is provided at 355 nm (b) for comparison with Fichot and Benner (Fichot and Benner, 2011).

Variations in $S_{275-295}$ are associated with opposite trend patterns in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (**Figure 4.4**). High $S_{275-295}$ are associated with low DOC-normalized absorption in marine samples while low $S_{275-295}$ correspond to high DOC-normalized absorption in estuarine or freshwater environments (**Figure 4.4**). The capability of $S_{275-295}$ to be used as tracer of the natural variations in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (Helms et al., 2008) is further confirmed by the presence of strong relationships $S_{275-295}$ - $a_{\text{cdom}}(412)$ /DOC ratio for each site investigated ($p < 0.001$). More interestingly, this tight relationships between $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ presents a conservative pattern when samples for the three sites are gathered together (**Figure 4.4 a**), leading to a unique formulation such as:

$$a^*_{\text{cdom}}(412) = a \cdot e^{(b \cdot S_{275-295})} - e^{(c \cdot S_{275-295})} + d \quad \text{Eq. (4.6)}$$

where $a = 12.47$; $b = -553$, $c = 0.01097$ and $d = 12.48$ ($p < 0.001$, $N = 158$). This relationship confirms that the same processes (i.e physical mixing and photodegradation) regulate these two optical properties of DOM in river influenced coastal margins (Helms et al., 2008; Fichot and Benner, 2012; Ortega-Retuerta et al., 2009). This feature has been in particularly associated with the importance in these coastal environments of lignin content being at the time an important chromophore driving CDOM optical properties and a major component of terrestrial DOC (Fichot and Benner, 2012). Our results confirm that $S_{275-295}$ can be used as a valuable proxy for better constraining scatter around CDOM-DOC relationship and therefore improving estimates of DOC content from DOM optical properties (Fichot and Benner, 2011, 2012; Yang et al., 2013; Helms et al., 2008; Spencer et al., 2010; Osburn and Stedmon, 2011). This study further suggests the potential for $S_{275-295}$ to represent a relevant indicator of the DOC-normalized absorption coefficient for large scale applications in riverine influenced coastal margins. This capability is underlined by relatively low scatter and site to site variations around

the general $S_{275-295}-a^*_{\text{cdom}}(412)$ relationship when compared to the sharp heterogeneity observed in the direct $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC relationships (**Figure 4.3**). The previous statement is further confirmed by the general consistency between the parameterization defined from the three coastal sites investigated in the frame of this study and the ones recently reported in other works (Fichot and Benner, 2011, 2012; Fichot et al., 2013) performed in distinct coastal regions (i.e. Mississippi river plume, Arctic waters) although differences in the ranges of observation (**Figure 4.4 b**). Note that the data points collected out of the influence of river inputs do not depart from the proposed relationships, underlying the potential application of Eq. (4.6) for a large range of coastal waters (at least in the condition of a weak contribution of autochthonous DOM production, as discussed below).

Further, in the condition of a predominant impact of riverine discharge on DOM variability a significant relationships can be drawn between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ (**Figure 4.5**). Interestingly, while this connection is observed in the three coastal sites investigated taken individually, it is remarkable to observe that it remains valid when all the data are pulled together conducting to a unique parameterization ($p < 0.001$, $N = 158$) such as:

$$S_{275-295} = \frac{(0.0425 + 0.1061 \cdot a_{\text{cdom}}(412))}{1 + 9.238 \cdot a_{\text{cdom}}(412)} \quad \text{Eq. (4.7)}$$

As previously observed for the $S_{275-295}-a^*_{\text{cdom}}(412)$ relationship, Eq. (4.7) also stands for the data points far from rivers influence. The use of such a general formulation allows for $S_{275-295}$ to be retrieved with an average accuracy of $\pm 5.4\%$, with 86.6% of the data presenting a relative error $< 10\%$ (**Figure 4.5**). This therefore suggests that site to site variation in $S_{275-295}$ can be primarily associated with the relative importance of $a_{\text{cdom}}(412)$ which can be related in the three sites investigated to that of the terrestrial inputs in DOM. Further, this also indicates that the relative impact of the regulatory

processes acting on CDOM optical properties behave conservatively among these three river dominated coastal margins.

The combination of the formalisms in Eqs. (4.6) and (4.7) might therefore represents a valuable alternative for better constraining variations in $a_{\text{cdom}}^*(412)$ and ultimately synoptically derive DOC concentration from ocean color observation specifically in coastal environment where DOM dynamics is principally affected by continental inputs. Note however, that the present results should be confirmed over a wider range of $S_{275-295}$ covering especially higher $S_{275-295}$ values ($[0.025-0.5 \text{ nm}^{-1}]$) more representative of coastal waters with relative low CDOM and DOC loads (Fichot and Benner, 2011; Fichot et al., 2013; and references therein).

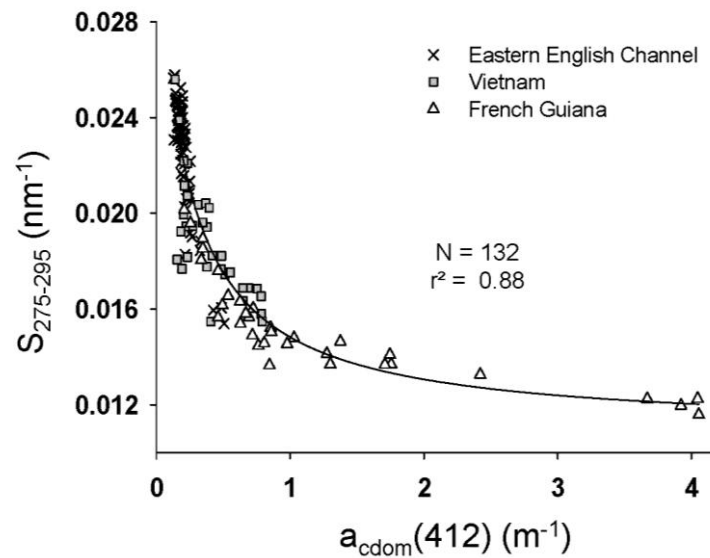


Figure 4.5. Relationship between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ obtained for the development data set.

3.3.2. $a_{\text{cdom}}(412)$ based approach

The significance of Eqs. 4.6 and 4.7 considering multisite data eventually tends to suggest that while direct relationships between $a_{\text{cdom}}(412)$ and DOC cannot be generalized among various coastal domains, first order variation in the CDOM specific absorption coefficient can be related to the relative importance of terrestrial inputs which can be approximated, in the assumption of river dominated coastal systems, by

variation in $a_{\text{cdom}}(412)$. This is illustrated in Figure 4.6 by the highly significant relationship between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ which can be expressed as follows :

$$a^*_{\text{cdom}}(412) = 10^{(0.7109 \cdot \log_{10}(a_{\text{cdom}}(412)) - 2.1722)} \quad \text{Eq. (4.8)}$$

This result therefore emphasizes that while the direct computation of DOC from $a_{\text{cdom}}(412)$ is conceivable at a regional scale only (Figure 4.3, d), information held by $a_{\text{cdom}}(412)$ is however exploitable to depict site to site variation in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ thus representing a possible alternative for deriving large scale DOC estimates.

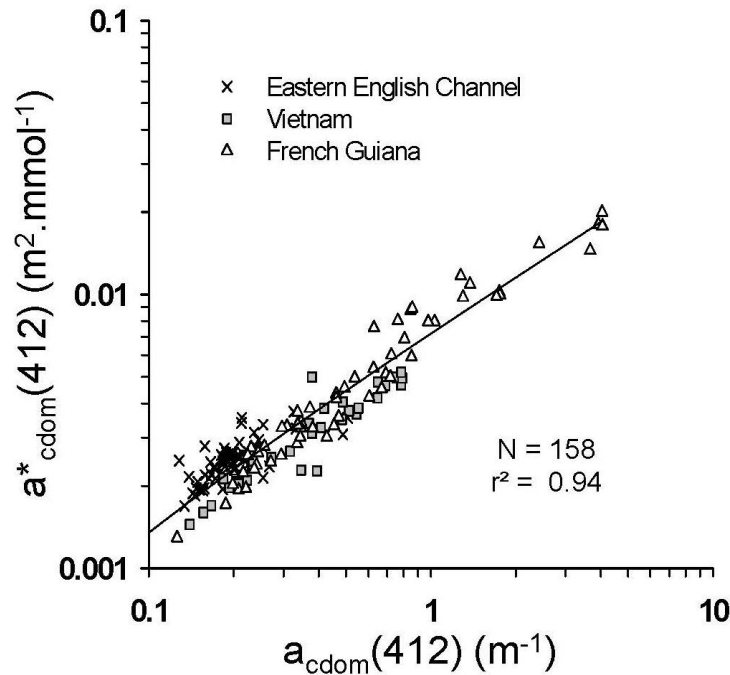


Figure 4.6. Relationship between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ in the three geographical areas investigated

3.3.3. Relative performance of regional and generalized approaches

The relative accuracy of DOC retrieval from region specific (Figure 4.3) and broader relationships has been compared on the data gathered in eastern English

Channel, French Guiana, and Vietnamese waters (**Figure 4.7 and 4.8, Table 4.3**). This cannot be considered as a validation exercise (as the same data set is used for the development and the evaluation), but rather to an evaluation of the actual impact of generalized approaches on DOC retrieval. Statistics for the three coastal sites indicate $a_{\text{cdom}}^*(412)$ can be estimated with a comparable accuracy from $S_{275-295}$ (Eqs. 4.6 and 4.7) or directly from $a_{\text{cdom}}(412)$ (Eq. 4.8) with a RMSD, MRAD and Bias of 0.0007 and 0.0008 ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$), 13 and 14 % and 3 and 5 %, respectively ($N = 158$, **Figure 4.7**).

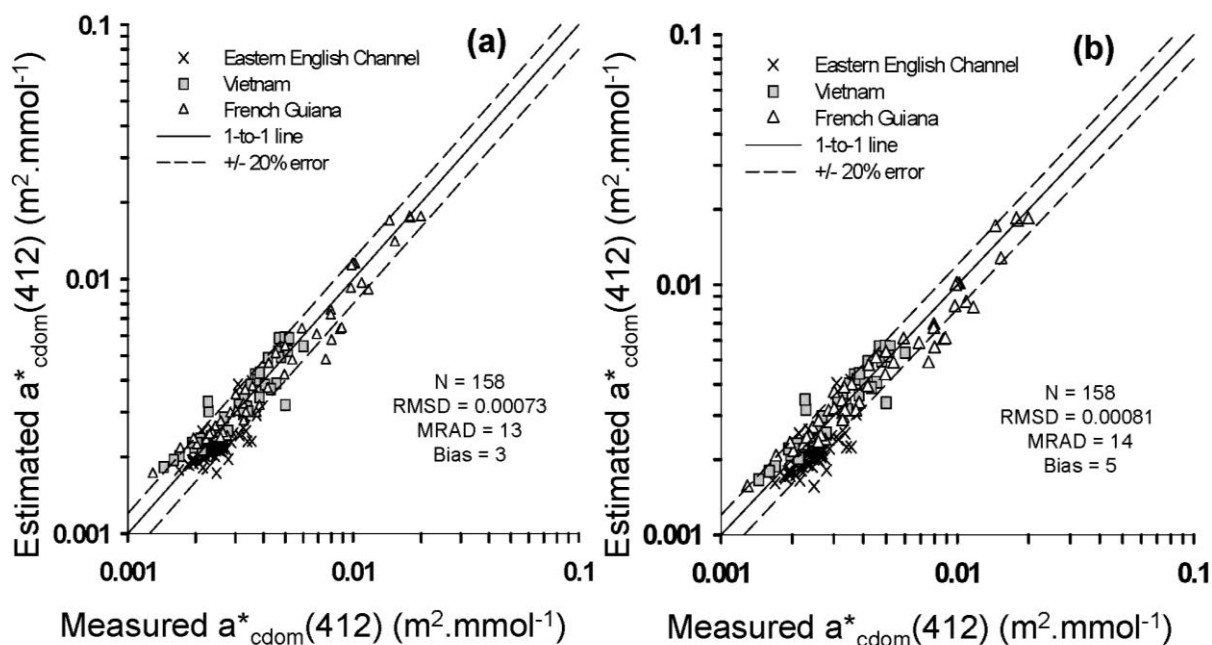


Figure 4.7. Scatter plots of the retrieved $a_{\text{cdom}}^*(412)$ values using (a) the general formulations in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method) and (b) Eq. 4.8 ($a_{\text{cdom}}(412)$ based method) as a function of the measured $a_{\text{cdom}}^*(412)$ values for the development data set. The solid lines represent the best linear fit and the dashed line represents the 20 % error lines.

Logically, similar patterns are found for the corresponding DOC statistics with RMSE, MRAD and bias of 17 and 18 $\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$, 14 and 15 % and 5 and -8 % for the two approaches, respectively. Although these general statistics indicate an expected decrease

in DOC retrieval accuracy using generalized approaches when compared to region-specific $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC linear relationships (RMSD = 16 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, MRAD = 9 % and Bias = 1 %, **Figure 4.8**), the detailed values at regional scale (**Table 4.3**) indicate that the largest loss in precision induced by a generalization of the DOC inversion algorithm is observed for the poorly DOC loaded marine waters of the eastern English Channel where variation in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ was found to be particularly weak (**Figure 4.4**). The latter general statistics however provide encouraging evidence of the possible assessment of DOC content from $a_{\text{cdom}}(412)$ over large spatial scale in coastal waters.

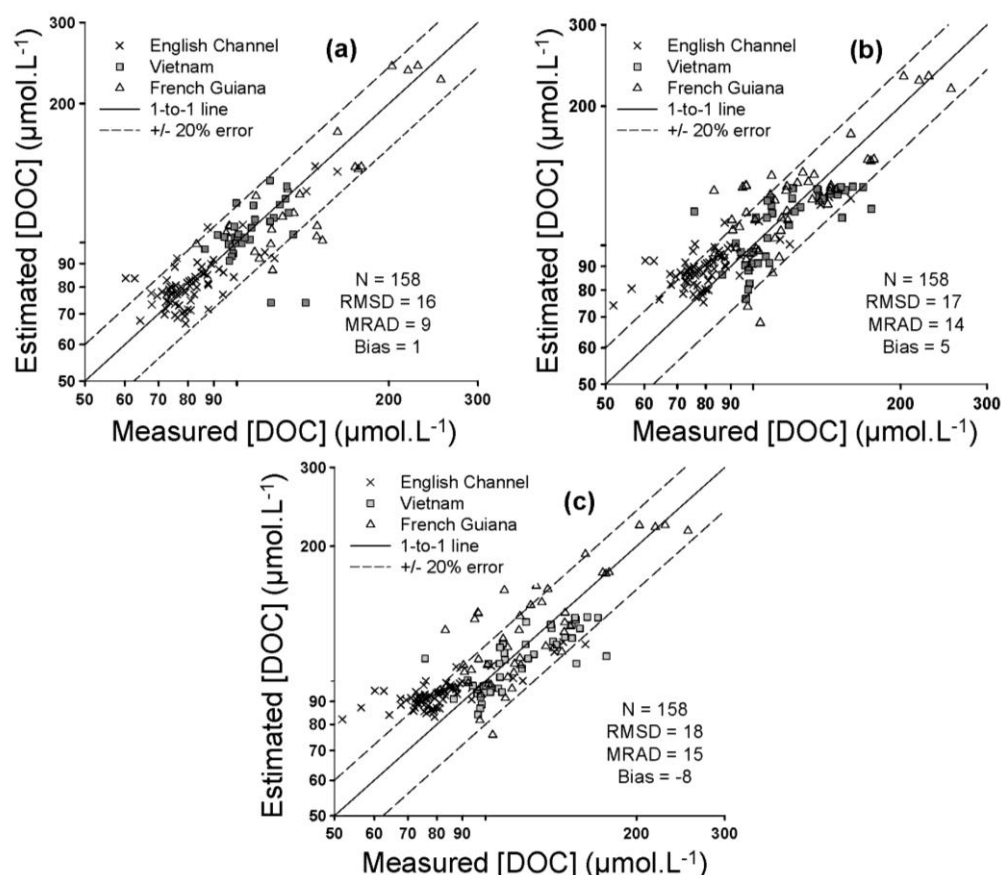


Figure 4.8. Scatter plots of the DOC retrieved values from (a) regional $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC relationships (b) the $S_{275-295}$ based method, and (c) the $a_{\text{cdom}}(412)$ based method, as a function of the measured DOC values. The solid lines represent the best linear fit, and the dashed lines represent the 20 % error lines. The values of statistical indicators are provided in each panel.

Table 4.3. *Statistics for $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC retrievals using the regional $a_{\text{cdom}}(412)$ vs DOC relationships derived for each site investigated and the two proposed generalized formulations.*

		Regional	$S_{275-295}$ based method		a_{cdom} based method	
		[DOC]	$a^*_{\text{cdom}}(412)$	[DOC]	$a^*_{\text{cdom}}(412)$	[DOC]
French Guiana	RMSD	16	0.0011	20	0.0012	21
	MRA	11	13	14	13	15
	D	1	1	-4	3	-6
	Bias	49	49	49	49	49
	N					
Eastern English Channel	RMSD	9	0.00041	13	0.00048	16
	MRA	8.81	12.07	14	16	19
	D	1	9	-12	13	-16
	Bias	68	68	68	68	68
	N					
Vietnam	RMSD	16	0.00005	16	0.0005	17
	MRA	9	12	12	11	10
	D	0	-6	4	-6	4
	Bias	41	41	41	41	41
	N					

The pertinence of the proposed generalized parameterizations has been further tested against an independent data set gathering samples from contrasted coastal waters (N = 225) not necessarily dominated by river inputs. The resulting estimates of $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC are represented in Figure 4.9 and Table 4.4. On average, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC are restituted with a relative accuracy of 15 and 16% for the $S_{275-295}$ based approach and 15 and 13% considering the $a_{\text{cdom}}(412)$ based approach, respectively. While, the latter results should be complemented by an extended data set covering specifically coastal margins with low DOM conditions, we note that the performance of the proposed generalized formulations globally stand for $a^*_{\text{cdom}}(412) < 0.002 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}$ and $\text{DOC} < 70 \mu\text{mol.L}^{-1}$. The largest departure from the 1:1 line for both $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC are associated with samples presenting relatively high Chlorophyll *a* loads, individuated as data for which [Chl*a*] (when available) was greater than the last quartile computed for each cruise individually (**Figure 4.9**). In this context of high Chl*a* loads, representing conditions potentially associated with a significant contribution of marine produced

DOM, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ is largely overestimated conducting to a strong underestimation of the DOC content (**Figure 4.9**).

When discarding these samples, the percentage of data presenting an absolute relative error in DOC retrieval greater than 20% decreases from 26 to 10%. This certainly underlines the limit of validity of the proposed general approaches which performance is restricted to water masses where DOM inputs are mostly of riverine and terrestrial (land washing, re-suspended sediment, etc) origin. This also further emphasizes the need to better characterize the impact of phytoplankton degradation on DOM optical properties and carbon content dynamics in these highly productive ecosystems. This apparent limitation might be however explicitly considered through the use of optical classification approaches allowing the definition of the range of applicability of the latter methods on a pixel basis (Vantrepotte et al., 2012).

Table 4.4. Statistics (RMSD, MRAD and bias) for $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) and DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) retrievals for the validation data set using the generalized formulations proposed in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method) and Eq. 4.8 (a_{cdom} -based method). N indicates the total number of samples.

		$S_{275-295}$ based method		a_{cdom} based method	
		$a^*_{\text{cdom}}(412)$	[DOC]	$a^*_{\text{cdom}}(412)$	[DOC]
French Polynesia	RMSD	0.0004	12	0.00041	13.62
	MRA	12	14	12	15
	D	4	-6	8	-11
	Bias	32	32	32	32
	N				
Rhône River	RMSD	0.00119	12	0.00048	21
	MRA	30	14	16	13
	D	11	-6	13	3
	Bias	17	17	17	17
	N				
SeaBASS	RMSD	0.0005	21	0.0005	23
	MRA	14	12	11	13
	D	-9	6	-6	4
	Bias	174	174	174	174
	N				

The previous results developed on three contrasted coastal sites and validated over five coastal regions covering a wide range of CDOM ($S_{275-295}$, $a^*_{\text{cdom}}(412)$) and DOC ([50-250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$]) properties emphasize the potential of such unified $S_{275-295}$ or $a_{\text{cdom}}(412)$ based approaches for deriving DOC content over coastal margins where DOM dynamics is principally driven by terrestrial forcing. The interest of the latter methods precisely stands in their applicability over a large panel of coastal environments (e.g. from estuarine to tropical lagoon) thus providing encouraging evidence on the possibility to derive DOC estimates over very contrasted coastal waters. This seems conversely to be hardly achievable in practice through the use of regional approach which would imply the development of a mosaic of site specific algorithms.

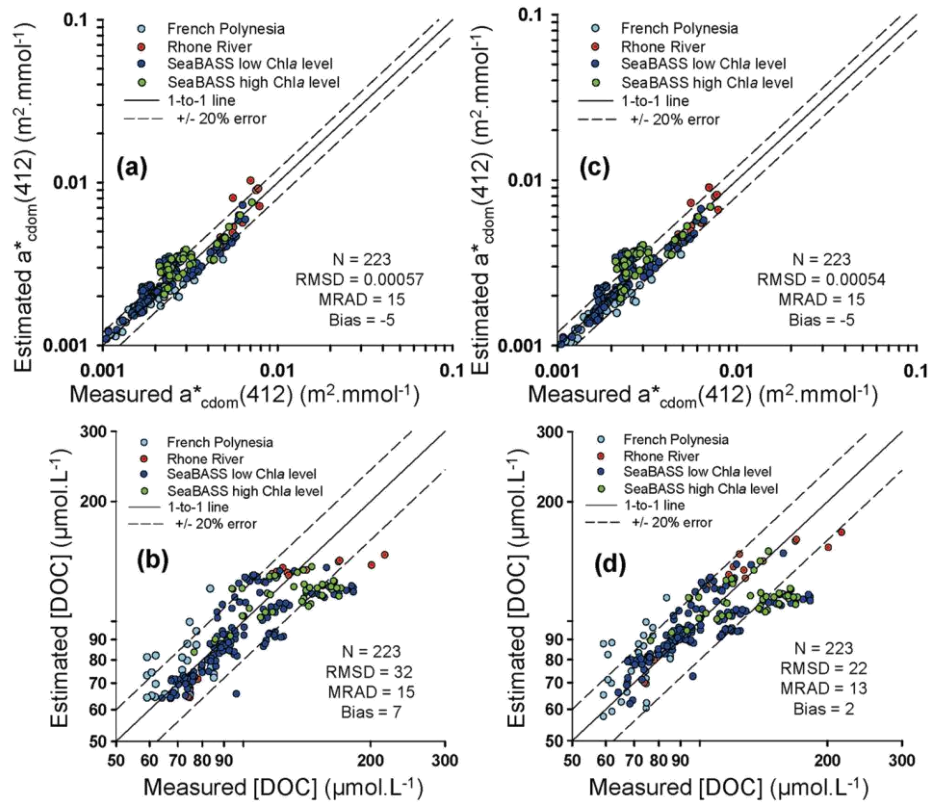


Figure 4.9. $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC retrieved from the general formulations in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method, a), b)) and in Eq. 4.8 ($a_{\text{cdom}}(412)$ based method c), d) for the validation data set. Samples represented in green correspond to data with relatively high levels of Chla (see text). The solid lines represent the best linear fit, and the dashed lines represent the 20 % error lines.

Further, while our results tend to indicate that simple linear CDOM-DOC relationships should be preferred for studying DOC dynamics over a specific region, it should be pointed that the large seasonal variation in the a_{cdom} vs DOC dependence, already reported in diverse coastal sites [e.g Mannino et al., 2008; Fichot et al., 2013.] and probably not fully represented from the data sets gathered in the three development sites, might represent a real practical issue in the application of such straightforward methods. This also re-enforces the interest of using proxies such as those proposed in the two unified approaches for better constraining region specific variations in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (as already documented for $S_{275-295}$ Fichot et al., 2013, 2014)

3.4. Implication for remote sensing applications

A key issue for deriving DOC estimates from remote sensing observation first relies on an accurate estimation of CDOM absorption properties. The specific assessment of a_{cdom} from the marine reflectance is complicated by the optical similarity of CDOM and non-algal particles which make them very difficult to distinguish from ocean color observation. This represents a major issue in coastal waters where the relative contribution of these two optically significant components of seawater to the overall non-water absorption can drastically change at both regional and temporal scales (Vantrepotte et al., 2007; Babin et al., 2003; Vantrepotte et al., 2012). In the recent years, diverse empirical (e.g. Mannino et al., 2008; D'sa, 2008) or semi analytical algorithms (e.g. Matsuoka et al., 2013; Dong et al., 2013; Loisel et al., 2014) have been developed to face this issue now allowing to derive $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ in coastal waters from remote sensing observation with a satisfying accuracy.

Our results have further confirmed the interest of estimating $S_{275-295}$ for better constraining the variability in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ values. A challenge for deriving synoptic estimates of DOC from satellite observation, thus also concerns our ability to depict the information held by the CDOM spectral signature in the UV domain from ocean colour

data. A possible approach for mapping $S_{275-295}$ has been proposed in Eq. (4.6) based on $a_{\text{cdom}}(412)$ distribution. Another alternative proposed by Fichot et al. (Fichot et al., 2013) has been recently illustrated from a pan-arctic study showing that $S_{275-295}$ can be estimated directly from remote sensing information using a multilinear parameterization of the MODIS marine reflectance (i.e. R_{rs} at 443, 488, 531, 555 and 667 nm). This R_{rs} based alternative has been shown to provide $S_{275-295}$ estimates with a similar accuracy than using Eq. (4.6) ($\pm 4\%$). This possibility to derive basin scale maps of $S_{275-295}$ from spatial remote sensing information has been further validated (for $S_{275-295}$ ranging from 0.02 to 0.05 m^{-1}) from a similar study dedicated to the coastal waters of the Gulf of Mexico (Fichot et al., 2014) based on a different combination of MODIS R_{rs} bands (i.e. at 443, 488, 555 667 and 678 nm).

The possible generalization of the approach has been tested against Vietnamese and French Guiana data for which concurrent CDOM and marine reflectance measurements have been performed. The application of the algorithms by Fichot et al (Fichot et al., 2013, 2014) on our data set shows varying performance (**Figure 4.10**) in its potential to retrieve $S_{275-295}$ emphasizing that such algorithms might be un-adapted for certain coastal areas or should be regionally tuned for being fully exploitable. This underlines the probable inadequacy of such reflectance-based approach for deriving synoptic $S_{275-295}$ estimates in coastal waters. The overall scatter in Figure 10 can be related to the fact that the link between marine reflectance in the visible and CDOM spectral signature in the UV is not fully related to concurrent changes in the CDOM spectral slope between these two optical domains as illustrated by previous studies (Fichot and Benner, 2011; and references therein) and confirmed from our results. A significant link between R_{rs} and $S_{275-295}$ mostly rely (i) on the presence of a predominant impact of CDOM on the water optical budget, as observed in arctic waters (Matsuoka et al., 2013), and (ii) on a significant co-variation between CDOM and particulate matter dynamics (i.e. phytoplanktonic, mineral and detrital particles). The latter conditions are apparently not verified in both Vietnamese and French Guiana coastal waters in agreement with the strong spatio-temporal heterogeneity in the relative contribution of dissolved and

particulate matter to the water masses optical characteristics for these two coastal margins (Loisel et al., 2009; Vantrepotte et al., 2012). Further, in the context of remote sensing application, the use of such multi-linear formulation for estimating $S_{275-295}$ presents the clear disadvantage to be highly sensible to the cumulated uncertainties associated with the reflectance signal at the different bands considered. As a matter of fact, considering the relative percentage differences computed in coastal waters between estimated and calculated reflectance values for the MODIS visible bands (Goyens et al., 2013), the use of Fichot et al. formalism (Fichot et al., 2013) would for instance conduct to an average analytical error of -8.6% in $S_{275-295}$ reaching up to -60% in $S_{275-295}$ in high sediment loaded environments. Reporting these uncertainties in Eq. (4.6) would lead to an overestimation in DOC of about 38% and 98%, respectively.

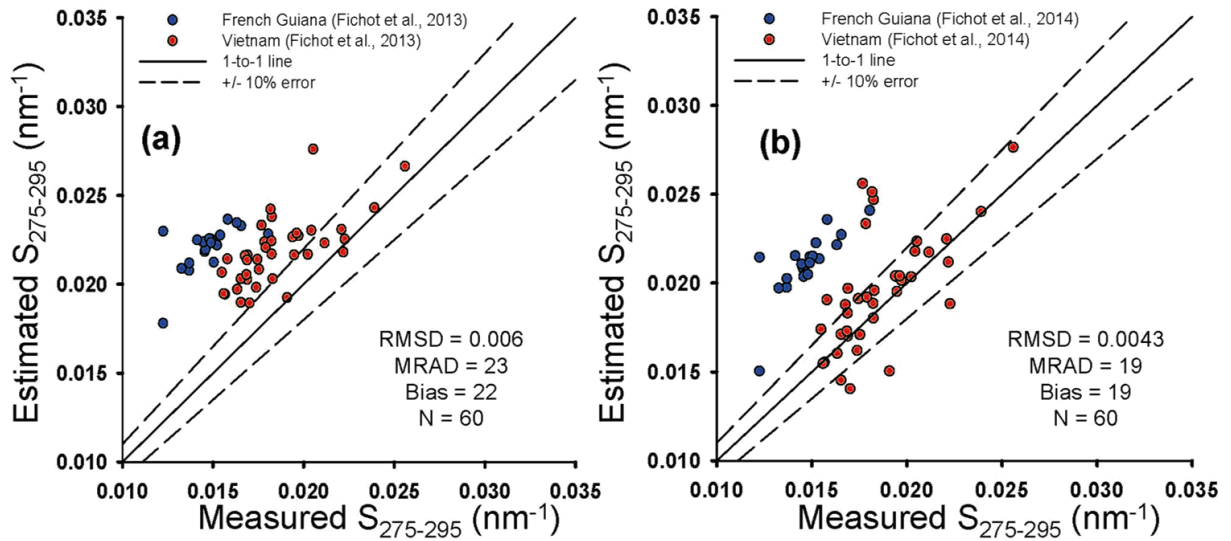


Figure 4.10. $S_{275-295}$ retrieval obtained from a multi-linear combination of the MODIS marine reflectance (Fichot et al., 2013) applied to the Vietnamese and French Guiana samples.

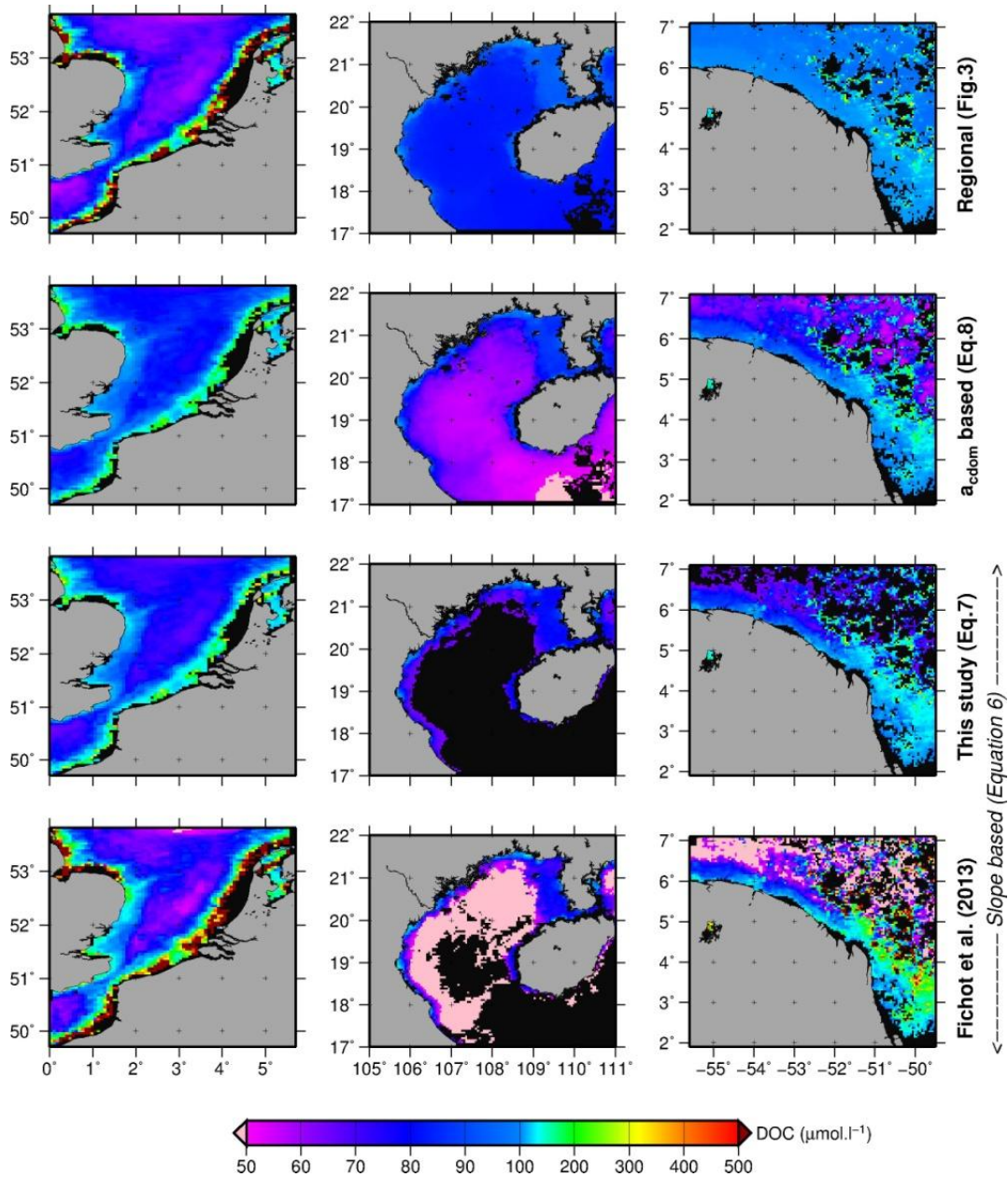


Figure 4.11. MODIS DOC distribution in the eastern English Channel, Vietnamese and French Guiana coastal waters estimated from regional relationships (Figure 4.3), a_{cdom} -based generalized formulation (Eq. 4.8) and $S_{275-295}$ -based relationships (Eq. 4.6) with $S_{275-295}$ estimated from $a_{\text{cdom}}(412)$ (Eq. 4.7) or from the reflectance according to Fichot et al. (2013). $a_{\text{cdom}}(412)$ was computed from the MODIS reflectance using the recent algorithm by Loisel et al. (2014). Black pixels indicate invalid reflectance data or data out of the limits of applicability of the different approaches proposed (see text).

The performance of the two approaches presented in the frame of this study for deriving DOC from ocean color remote sensing are highly related to the uncertainties in $a_{\text{cdom}}(412)$ values. This impact has been evaluated considering various levels of $a_{\text{cdom}}(412)$ (i.e. 0.1, 0.2, 1, 1.5, and 2 m^{-1}) modulated by a relative error of -20 or + 20 % being representative of the uncertainties associated with the inversion of $a_{\text{cdom}}(412)$ from the marine reflectance including those related to atmospheric correction errors (Loisel et al., 2014). Our results indicate that such uncertainties in $a_{\text{cdom}}(412)$ would lead to errors underlining the cumulative feature of CDOM uncertainties when considering such two steps procedure.

An illustration of the potential limitations associated with the different possible methods for deriving DOC from ocean color remote sensing is presented in Figure 11 for an application on MODIS monthly data. In practice, $a_{\text{cdom}}(412)$ was estimated from the recent algorithm proposed by Loisel et al. (Loisel et al., 2014) based on the semi-analytical relationships between $a_{\text{cdom}}(412)$ and K_d at different wavelengths. DOC content were then computed considering individual regional a_{cdom} -DOC relationships (**Figure 4.3**), a_{cdom} -based (**Figure 4.7**, Eq. (4.8)), and $S_{275-295}$ -based approaches (Eq. (4.6), **Figure 4.4**). For the latter two steps procedure $S_{275-295}$ was computed from $a_{\text{cdom}}(412)$ following the parameterization in Eq. (4.7) (**Figure 4.6**) or from the MODIS reflectance signal according to Fichot et al (Fichot et al., 2013, 2014).

Globally, limitations in the applicability of linear regional $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC parameterizations are clearly visible from the persistence of high DOC content especially in the coastal waters of French Guiana and Vietnam (**Figure 4.11**). This lack of spatial dynamics illustrates that simple linear regression between CDOM and DOC are only usable on a very restricted DOC range being unable to fully capture the natural variation of these parameters further underlining the interest of deriving unified approaches.

While the generalized approaches proposed in this study are designed to be representative of a larger range of CDOM and DOC variability they also demonstrate

some specific limitations. Algorithms using $S_{275-295}$ as an intermediary step for deriving DOC are limited, through the formalism in Eq. (4.6), to water masses showing $S_{275-295} > 0.03 \text{ nm}^{-1}$ which roughly corresponds to $a_{\text{cdom}}(412) < 0.07 \text{ m}^{-1}$, mostly corresponding to offshore waters of Vietnam. This feature can be related to the narrow $S_{275-295}$ range used in the frame this study ($S_{275-295} < 0.025 \text{ nm}^{-1}$) for deriving unified $S_{275-295}-a^*_{\text{cdom}}(412)$ parameterization and emphasizes the need to develop such relationships over a wider data set allowing to better represent low DOC conditions (Fichot et al., 2014). The impact of the input parameters considered for deriving $S_{275-295}$ is for instance particularly remarkable in the shallow waters of the English Channel where the use of reflectance data (Fichot et al., 2013, 2014) leads to a strong over-estimation of DOC content when compared to $a_{\text{cdom}}(412)$ based algorithms (Eq. (4.7)). As a matter of fact, absolute relative differences between DOC estimates computed from $S_{275-295}$ estimated from $a_{\text{cdom}}(412)$ or from the marine reflectance (Fichot et al., 2013, 2014) can reach up to a factor of 8 (with DOC reaching unrealistic values of up to 3000 pM.l^{-1}) in the most turbid waters. This further underlines the potential limitation in the applicability of this R_{rs} -based approach for deriving large scale $S_{275-295}$ and DOC in particularly in highly turbid waters where high CDOM loads also often prevail. Further in the latter environments, which are likely to be associated with low $S_{275-295}$ values ($< 0.02 \text{ nm}^{-1}$), small variation in the estimates of CDOM slope in the UV can lead to large errors in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and therefore in DOC (**Figure 4.4**).

Conversely, the direct relationships between of $a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ in addition to its lower sensitivity to errors in remotely sensed $a_{\text{cdom}}(412)$ are not subject to the latter limitations towards extreme DOC values. While a global consistency is found in DOC estimates computed from $a_{\text{cdom}}(412)$ or $S_{275-295}$ based approaches in slightly turbid waters (relative differences ranging from 10 to 20%) the estimation of DOC from $a_{\text{cdom}}(412)$ -based algorithm generally allows for the greater spatial coverage in DOC for the different sites investigated. For these reasons, this alternative appears to be particularly suitable for deriving large scale estimate of DOC from spatial observation and should be explored through larger investigations.

4. Conclusions

This study aimed at characterizing variations in the a_{cdom} -DOC relationships in three contrasted coastal sites: the eastern English Channel, the Tonkin Gulf and the French Guiana coastal margin (78% of the data set is directly under the influence of river inputs, the remaining part being more under oceanic influence). Strong regional linear relationships can be drawn between CDOM absorption and DOC loads in each area investigated suggesting the possible estimation of DOC content from CDOM in the latter coastal regions. While the results obtained in the frame of this study logically confirm the impossible generalization of direct estimates of DOC from a_{cdom} , they also clearly demonstrated the restricted applicability of such regional formulations (see **Figure 4.11**).

This study however agrees with the statement by Fichot and Benner (Fichot and Benner, 2012) demonstrating the potential for $S_{275-295}$ to be used as a relevant tracer of DOM terrestrial inputs and thus of $a^*_{\text{cdom}}(412)$ variability. Our results have further evidenced that knowledge on CDOM spectral signature in the UV can be used to monitor coastal waters regional variations in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ being therefore of particular interest for deriving large scale estimates of DOC content from $a_{\text{cdom}}(412)$ in the latter oceanic domains. The practical use of the information carried by the CDOM UV slope in the context of remote sensing applications appears however to be present various limitations. The significant connection between $S_{275-295}$ and the marine remote sensing reflectance shows a strong dependence with water optical quality being particularly conditioned by the dominant contribution of CDOM to the water absorption budget as well as to a strong co-variation between dissolved and particulate matter dynamics. Further, the use of a multi-linear combination of marine reflectance signal for deriving $S_{275-295}$ in the UV appeared to be highly sensitive to the impact of atmospheric corrections errors, leading to a great over-estimation of DOC loads in the most turbid coastal waters thus representing a real issue for spatial application dedicated to coastal environments.

Conversely, this study has demonstrated the possible use of alternative approaches to synoptically derive DOC concentration in coastal margins. Indeed, in the assumption of terrestrial-dominated systems, regional variation in $S_{275-295}$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ are, to a first order, related to $a_{\text{cdom}}(412)$ as thus to the importance of DOM terrestrial inputs. This has been evidenced from a data set gathering together samples from the three coastal sites investigated and further confirmed on an external data set covering a wide range of coastal ecosystems (with DOC ranging from 50 to 250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Among the possible generalized formulations, the development of direct parameterization between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ appears to represent a compelling alternative in the context of remote sensing applications, since it is less sensitive to atmospheric correction errors allowing therefore for a greater spatial coverage than approaches considering $S_{275-295}$ as an intermediary proxy for estimating DOC concentration from spatial observation.

Mise à jour

5. Mise à jour

Dans le cadre de la continuité des projets MODOC (TOSCA, V. Vantrepotte, H. Loisel, LOG, R. Sempéré, B. Charrière, MIO) et Vitel (TOSCA, PI. S. Ouillon), des échantillonnages ont été réalisés de manière complémentaire aux données utilisées dans le cadre de l'article Vantrepotte et al., (2015) (N = 139, **Tableau 4.5**). Ces données ont permis d'élargir les gammes de variation précédemment obtenues pour les différents paramètres étudiés ($S_{275-295}$, $a_{\text{cdom}}(412)$; [DOC] et $a^*_{\text{cdom}}(412)$). Les gammes de variation obtenues pour l'ensemble de ces données pour $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] ont été respectivement de $[0.015 - 8.36 \text{ m}^{-1}]$ et $[64 - 564 \mu\text{mol.L}^{-1}]$. Pour $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ les gammes observées ont été respectivement de $[0.011 - 0.043 \text{ nm}^{-1}]$ et $[0.013 - 0.00017 \text{ m}^2.\text{mmol}^{-1}]$.

Tableau 4.5. Synthèse des acquisitions formant le jeu de données complémentaire.

<i>Site</i>	<i>Date</i>	<i>stations</i>	<i>Total</i>
<i>Guyane Française</i>	17 juillet 2014 – 10 janvier 2015	31	31
<i>Vietnam</i>	VITEL 2014 Sud : 20 – 27 juin 2014	44	84
	VITEL 2014 Nord : 05 – 12 juillet 2014	40	
<i>Baie de Marseille</i>	Juillet 2013 – septembre 2014	24	24

5.1 Approche basée sur $S_{275-295}$

Conformément aux précédentes observations, les données récoltées au cours des acquisitions complémentaires montrent une forte relation entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et le coefficient d'absorption spécifique $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.96$, N = 129, **Figure 4.12**). La

relation observée montre une continuité de cette relation entre les différents sites. De plus, la relation identifiée, montre une très forte similarité avec celle identifiée auparavant dans Vantrepotte et al., (2015). Ces résultats viennent donc confirmer les précédentes observations et tendent à valider l'homogénéité des processus (i.e. mélange, photodégradation) modulant l'évolution de ces deux paramètres au sein des eaux côtières. Ces nouvelles acquisitions de données viennent également encore soutenir le potentiel de $S_{275-295}$ comme descripteur de l'évolution du coefficient d'absorption spécifique dans les zones côtières.

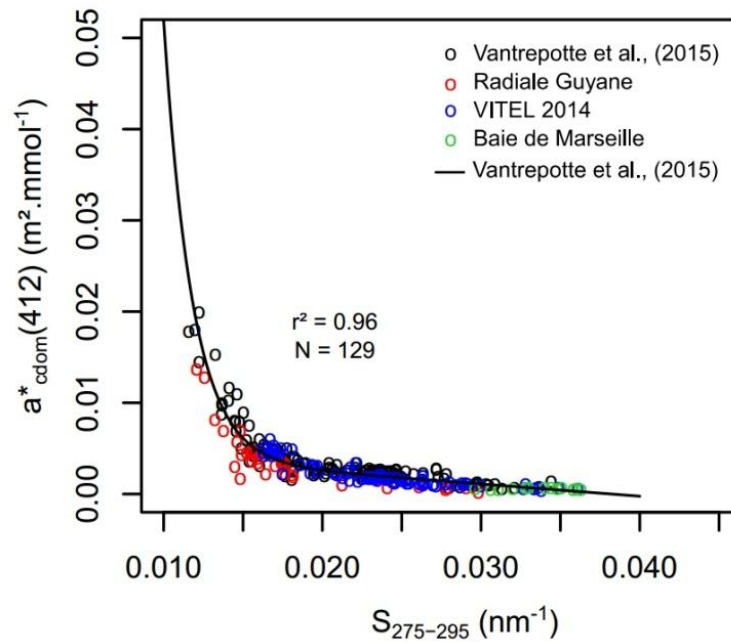


Figure 4.12. Relation observée entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et $a^*_{cdom}(412)$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

La validité de la relation entre $a_{cdom}(412)$ et $aS_{275-295}$ a également été évaluée à partir de ces données complémentaires (**Figure 4.13**). Les résultats montrent une bonne cohésion avec la relation précédemment observée. Les nouvelles données permettent de couvrir des gammes très faibles d' $a_{cdom}(412)$ ($< 0.2 \text{ m}^{-1}$) et très fortes ($> 4 \text{ m}^{-1}$) d' $a_{cdom}(412)$, qui bien que n'étant pas représentées dans le premier jeu de données utilisé dans

Vantrepotte et al., (2015), restent dans l'alignement de la relation établie précédemment entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et $S_{275-295}$. Cette relation souligne le lien entre l'importance des apports terrigènes dans les sites étudiés.

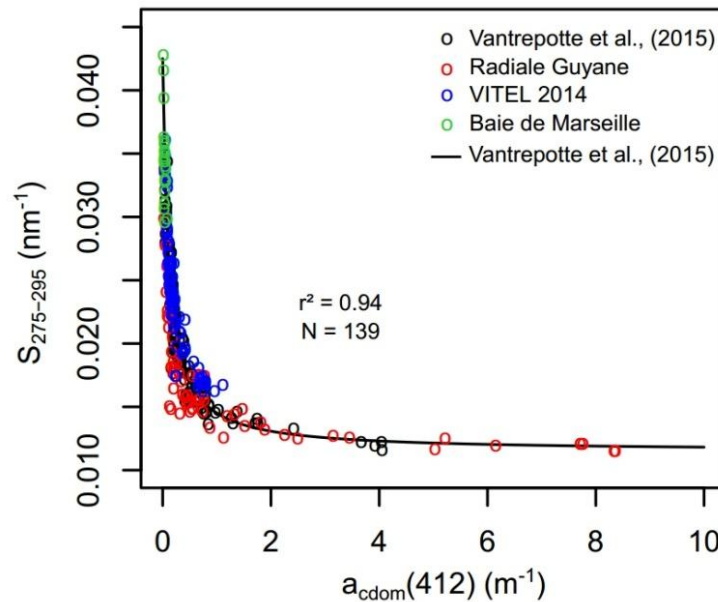


Figure 3.13. Relation observée entre la pente spectrale $a_{\text{cdom}}(412)$ et $S_{275-295}$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

5.2 Approche basée sur $a_{\text{cdom}}(412)$

La validité de la formulation basée sur $a_{\text{cdom}}(412)$ a également été évaluée à partir de ces données réactualisées (Figure 3.14). Les données ont montré une forte cohésion avec celles précédemment acquises selon une relation identique. Cette relation entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ souligne le lien qui existe entre la quantité de CDOM, ici principalement liée l'importance des apports terrigènes comme source de MOD dans les sites étudiés, aux variations qualitative de la MOD en terme de ratio entre sa partie colorée et son contenu

carboné. Ce résultat vient appuyer le potentiel de cette méthode pour l'estimation des contenus en DOC par l'évaluation d' $a_{\text{cdom}}(412)$ dans les zones côtières sous influence terrigène.

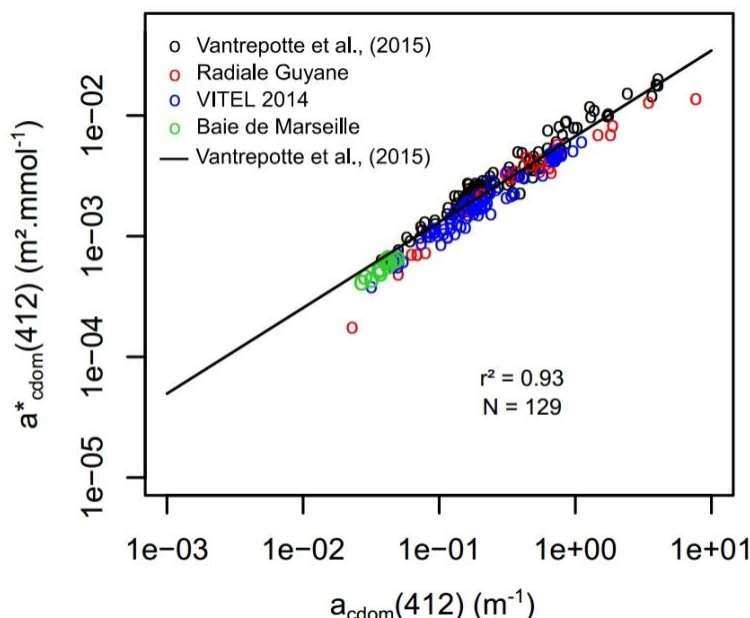


Figure 4.12. Relation observée entre la pente spectrale $a_{\text{cdom}}(412)$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

5.3 Performance des approches généralisées

Les résultats obtenus à partir des nouvelles acquisitions de données viennent renforcer les observations précédemment obtenues dans la première partie de ce chapitre. Les données acquises depuis la soumission de cet article ont permis conforter les relations identifiées entre $a_{\text{cdom}}(412)$, $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$. La performance de ces précédentes relations pour l'évaluation des concentrations en DOC a été estimée à partir des données nouvellement acquises (**Figure 3.15, Tableau 3.6**). Tout comme précédemment, les deux approches (basée sur $S_{275-295}$, basée sur $a_{\text{cdom}}(412)$) montrent un niveau de précision similaire pour l'évaluation d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ avec une MRAD respectivement 24 % pour les

deux précédentes paramètres (**Figure 3.15 a, c**). Un degré de précision similaire entre les deux approches est également trouvé dans l'évaluation des concentrations en DOC avec des RMSD respectives de 26 et 24 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, des MRAD de 15 et 11% et des biais de 10 et 2 % (**Figure 3.15 b, d**). Ce haut niveau de précision des approches généralisées permet de définir ces méthodes comme un outil potentiellement utilisable à large échelle spatiale pour l'évaluation d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et des concentrations en DOC.

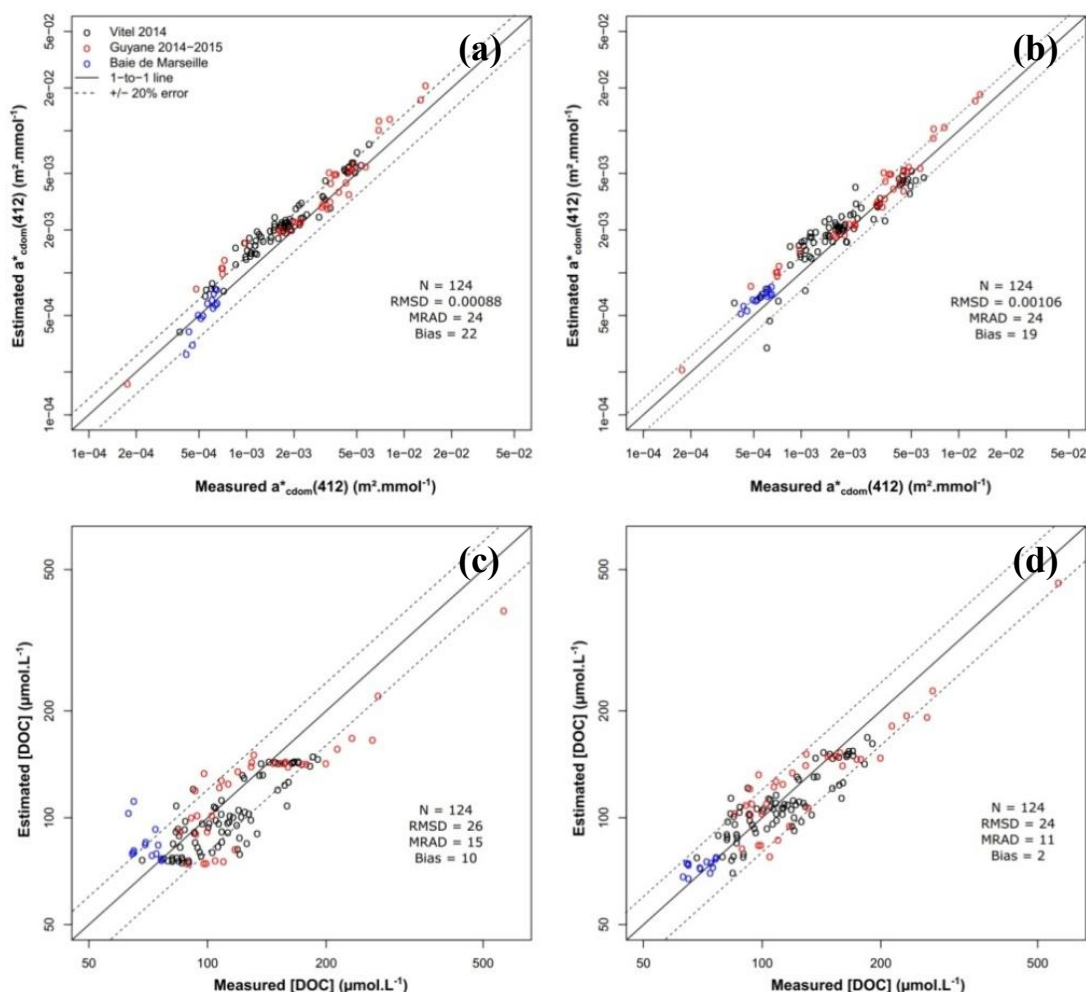


Figure 3.12. Valeurs d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et de $[\text{DOC}]$ obtenues avec la formulation basée sur $s_{275-295}$ (a, c) et la formulation basée sur $a_{\text{cdom}}(412)$ (b, d) (Vantrepotte et al., 2015). La droite pleine représente la droite 1 :1 et les lignes discontinues un intervalle d'erreur de 20%.

Tableau 4.6. Statistiques obtenues pour chaque formulation généralisée sur les différents jeux de données.

		S ₂₇₅₋₂₉₅ based method		a _{cdom} (412) base method	
		a* _{cdom} 412	[DOC]	a* _{cdom} (412)	[DOC]
Vitel 2014	RMSD	0.00063	20	0.00052	16
	MRAD	27	13	25	11
	Bias	26	10	17	2
	N	78	78	78	78
Guyane 2014-2015	RMSD	0.00192	45	0.00286	56
	MRAD	27	18	29	17
	Bias	23	7	26	4
	N	33	33	33	33
Baie de Marseille	RMSD	0.00007	20	0.00011	5
	MRAD	4	23	21	6
	Bias	1	23	21	-4
	N	13	13	13	13

5.4 Nouvelles formulations

Etant donné le haut niveau de cohérence entre les données récoltées ici et celles présentées dans l'étude précédente, nous avons procédé une reformulation des équations proposées en prenant en compte l'ensemble des données acquises. En considérant l'ensemble de ces données nous avons obtenus des relations similaires hautement significatives entre : (i) a_{cdom}(412) et S₂₇₅₋₂₉₅ (r² = 0.96, N = 271, p<0.0001) ; (ii) S₂₇₅₋₂₉₅ et a*_{cdom}(412) (r² = 0.92, N = 261, p<0.0001) ; (iii) a_{cdom}(412 et a*_{cdom}(412) (r² = 0.94, N = 287, p<0.0001). Ainsi les nouvelles formulations obtenues ont été :

Pour l'estimation de S₂₇₅₋₂₉₅ :

$$S_{275-295} = \frac{(0.0447 + 0.132 \cdot a_{cdom}(412))}{1 + 10.767 \cdot a_{cdom}(412)} \quad \text{Eq. (4.9)}$$

Pour l'estimation d' $a_{cdom}^*(412)$ depuis $S_{275-295}$:

$$a_{cdom}^*(412) = a \cdot e^{(b \cdot S_{275-295})} - e^{(c \cdot S_{275-295})} + d \quad \text{Eq. (4.10)}$$

avec $a = 12.4761$, $b = -553.17$, $c = 0.01102$, $d = 12.478$.

Pour l'évaluation d' $a_{cdom}^*(412)$ depuis $a_{cdom}(412)$:

$$a_{cdom}^*(412) = 0.0068 \cdot a_{cdom}(412)^{0.7539} \quad \text{Eq. (4.11)}$$

Ces acquisitions de données complémentaires ont permis de confirmer les observations de la précédente étude. Les données ont montré une forte cohérence avec les relations identifiées précédemment, permettant ainsi de les considérer afin d'affiner nos formulations. La bonne précision de ce modèle pour dériver les concentrations en DOC sur l'ensemble des sites investigués suggère un potentiel emploi de ces formulations à large échelle.

Toutefois, nous avons montré que lors d'évènements de production autochtone de MOD il n'était plus possible d'obtenir les concentrations en DOC avec une aussi grande précision. Pour cette raison, nous avons cherché à déterminer de quelle manière une production autochtone agissait sur la dynamique de le CDOM et du DOC afin de définir si la limitation de ces modèles liés à un tel événement pouvait être levée. Cet objectif fait l'objet du chapitre 5.

Chapitre 5

**Caractérisation optique d'une production
autochtone de matière organique dissoute associée à
un bloom phytoplanctonique. Implication pour les
estimations des concentrations en DOC depuis la
CDOM**

Chapitre 5

Caractérisation optique d'une production autochtone de matière organique dissoute associée à un bloom phytoplanctonique. Implication pour les estimations des concentrations en DOC depuis la CDOM

Dans le cadre du projet TOSCA MODOC des mesures en conditions contrôlées ont été réalisées afin de décrire finement la cinétique de production de CDOM et de DOC au cours du bloom de l'algue *Phaeocystis.globosa* caractéristique de la période printanière dans les eaux côtières de la Manche. En parallèle des mesures des propriétés optiques de la CDOM, des concentrations en DOC ainsi que de paramètres ancillaires tels que l'abondance bactérienne et phytoplanctonique, la concentration en chlorophylle *a* et en sels nutritifs ont été acquises au sein des dispositifs expérimentaux durant 45 jours. Les résultats obtenus ont été confrontés à des mesures *in situ* réalisées durant la période printanière dans les eaux côtières de la Manche entre 2012 et 2014. Les résultats obtenus ont permis de caractériser une production de MOD n'affectant pas de manière uniforme le spectre d'absorption de la CDOM dans le domaine visible et UV. En effet, il apparaît que dans la phase précoce de sénescence du bloom de *P.globosa*, aucune modification notable de l'absorption de la CDOM dans le domaine visible du spectre d'absorption n'a été relevée tandis qu'une forte élévation de cette absorption a pu être notée dans le domaine ultra-violet notamment à 280 et 320 nm. Nous avons également pu mettre en évidence que la pente spectrale du spectre d'absorption de la CDOM entre 320 et 412 nm, $S_{320-412}$ représente un bon indicateur de l'origine autochtone de la MOD mais également que ce paramètre était corrélé de manière hautement significative avec les variations du coefficient d'absorption spécifique de la CDOM, $a^*_{cdom}(412)$. Il est aussi apparu que ce paramètre apportait des informations complémentaires à celles fournies par la pente spectrale entre 275 et 295 nm, $S_{275-295}$ qui permet de tracer l'origine terrigène de la CDOM et de contraindre les variations de $a^*_{cdom}(412)$ dans le cas d'une prédominance de ces apports. En combinant les informations fournies par $S_{275-295}$ et $S_{320-412}$, il a été possible de proposer une formulation permettant de dériver les valeurs de $a^*_{cdom}(412)$ à partir de $a_{cdom}(412)$ tenant compte des différentes sources de MOD dans les eaux côtières. L'emploi de cette méthodologie tenant compte de la production autochtone de MOD a permis de fournir des estimations des concentrations en DOC avec une précision moyenne d'environ 14 % au sein d'eaux côtières influencées par une forte production primaire là où la méthodologie classique ne permet d'obtenir qu'une précision moyenne de 30%.

Ces résultats font l'objet d'une publication soumise dans *Limnology and Oceanography*, ce chapitre de thèse expose le manuscrit correspondant à cette publication.

Optical characterization of an autochthonous production of dissolved organic matter during a phytoplankton bloom event. Implication for DOC estimates from CDOM absorption properties

DANHIEZ F.P¹, VANTREPOTTE.V^{1,2}, CAUVIN.A¹, LEBOURG.E¹, LOISEL.H^{1,3,4}.

*1 Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG), Université du Littoral Cote d'Opale, 28
avenue Foch, BP 80,*

62930 Wimereux, France

2 CNRS Guyane, USR3456, route de Montabo, 97300 Cayenne, France

*3 Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Université de Toulouse, UPS (OMP),
UMR 5566 LEGOS, 14*

av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

*4Space Technology Institute (STI), Vietnam Academy of Science & Technology (VAST), 18
Hoang Quoc Viet, Cau
Giay, Ha Noi, Viet Nam.*

In preparation

Abstract

Coastal waters of the English Channel and the North Sea are yearly affected by a massive phytoplankton bloom event of the prymnesiophyte *Phaeocystis.globosa*. The impact of this bloom on the DOM dynamics in coastal waters of the western English Channel has been investigated through a 45 days long mesocosm experiment and field survey (2012-2014). Our results highlight that, over short time scale, a marine production of DOM does not affect uniformly the absorption spectrum of CDOM but mostly act on CDOM absorption properties in the UV domain. Specifically it has been evidenced that the a_{cdom} spectral slope between 320 and 412 nm ($S_{320-412}$) can be used as a relevant indicator of the DOM marine origin. The presence of a strong linear relationship between $S_{320-412}$ and the $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ to [DOC] ratio in phytoplankton bloom conditions reveals that this optical parameter provides complementary information to those obtained from the spectral slope between 275 nm and 295 nm, $S_{275-295}$ which has been recently described as a relevant tracer of the terrestrial DOM and a good descriptor of the $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ to [DOC] ratio variability in the confining river-influenced ocean margins. This study has further demonstrated that the joint use of $S_{275-295}$ and $S_{320-412}$ significantly improves the estimation of the $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ to [DOC] ratio in the presence of varying contribution of marine and terrestrial DOM thus representing a valuable tool for estimating DOC concentration from CDOM absorption measurements.

1. Introduction

Marine dissolved organic carbon (DOC) represents the largest pool of organic carbon in the ocean (Hedges et al., 1997). In coastal waters, terrestrial inputs are often assumed to represent the major source of Dissolved Organic Matter (DOM) (Siegel et al., 2013). Various recent studies, have documented the strong relationship between chromophoric dissolved organic matter absorption coefficient, $a_{\text{cdom}}(\lambda)$, and the concentration of dissolved organic carbon ([DOC]) especially in coastal environments dominated by terrigenous inputs of dissolved organic matter (Vodacek et al., 1997; Ferrari, 2000; Del Castillo et al., 2008; Mannino et al., 2008; Fichot and Benner, 2011; Vantrepotte et al., 2015). This underlines the possible use of $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ as a proxy for estimating DOC from optical measurement of $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ from *in situ* or remote sensing observations. However, the high variability in the CDOM to DOC relationships at both regional and seasonal scale in relationships with variation in the DOM origin (terrestrial or marine) and light history. Indeed, biological sources of DOM induced by various processes such as viral lysis, bacterial degradation, excretion by phytoplankton and phytoplankton grazing by zooplankton have been shown to significantly modify or alter the link between a_{cdom} and DOC during phytoplankton bloom events (Mannino et al., 2008; Fichot and Benner, 2011). Other processes such as photo-degradation, coagulation, bacterial degradation or selective sedimentation (Carder et al., 1989; Gao and Zepp, 1998) can also modulate the CDOM and DOC relationship.

In this context, the general aims of this study are to characterize the impact of the autochthonous production of DOM on the CDOM-DOC relationships in order to enhance DOC concentrations retrievals from $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ during events of strong production of marine biological DOM. For this purpose, the specific objectives of this study are i) to describe the kinetics of CDOM and DOC production during a phytoplankton bloom event, ii) to identify a spectral signature of the CDOM produced by the degradation of the phytoplankton biomass and iii) to characterize the evolution of the CDOM-DOC relationship during this degradation.

In practice, the kinetics of the $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ and [DOC] production and the evolution of CDOM to DOC ratio was assessed during conditions of a spring bloom

of the prymnesiophyceae *Phaeocystis.globosa* affecting the English Channel coastal waters during the spring season and which has been shown to significantly impact the regional DOM dynamics (Vantrepotte et al., 2007). During this period, *P.globosa* dominates the spring phytoplankton community representing more than 95 % of biomass and cell number (Mykkestad, 2000). First, mesocosm experiments have been performed to characterize the kinetics of DOC and CDOM production during the bloom of *P.globosa*. The understanding of the biological processes driving the DOM production was evaluated through the concomitant acquisition of key ancillary variables (e.g. bacterial abundance, nutrient availability, phytoplankton community abundance and composition). In addition to experimental data, measurements of CDOM optical properties and DOC have been performed *in situ* from the pre to the post bloom periods over a 3 years time period. These *in situ* measurements aim at evaluating the potential transposition of the observations obtained in laboratory for optically identifying a marine DOM production and better constraining the natural variation in the CDOM-DOC relationship during bloom conditions.

2. Material and methods

2.1. Experimental protocol

Surface water samples were collected during the spring season (22 th April 2014) in the coastal waters of the eastern English Channel (50.8 N, 1.57 E; salinity = 34.2 psu, **Figure 5.1**). This sampling period, which corresponds to the maximal phytoplankton abundance, has been chosen in order to specifically assess the impact of marine biological processes related to the phytoplankton biomass degradation in the investigated region. Samples were held 45 days in 60 liters glass tanks in a thermostatic chamber at 17°C and under aerobic conditions. In order to appreciate the participation of the photosynthesis and the bacterial degradation to the DOM production process, three tanks were used in each of the two experimental conditions (i.e. light/dark). The 3 tanks under light conditions were irradiated for 12 h by day using 2 cool light neon tubes (OSRAM, HO 80W/865) placed at 25 cm of the water surface to obtain a photosynthetically active radiation (PAR, 400-700 nm) of 200 $\mu\text{E.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. This distance was adjusted after every sampling to maintain a constant

irradiation. The vertical mixing and continuous oxic conditions were obtained using mechanical paddles operating at 15 rpm during 15 minutes every 30 minutes.

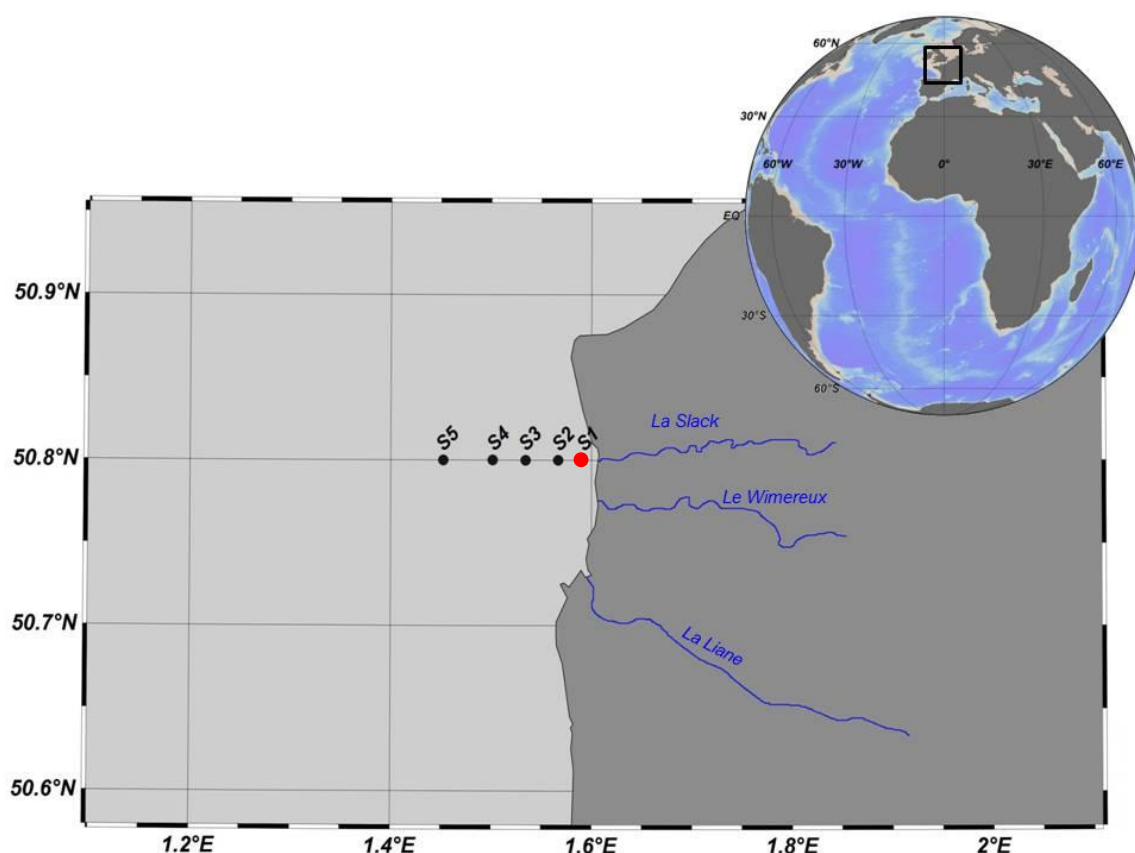


Figure 5.1. Location of the sampling points considered in the frame of this study in the coastal waters of the eastern English Channel. Seawater collected for the incubations was collected at the nearest point of the coast S1 represented in red.

2.2. CDOM absorption measurements

Water samples for CDOM absorption spectra measurements were collected every three days in each tank and analyzed according to the NASA protocol (Mitchell et al., 2003). Samples were filtered under gentle vacuum (< 5 in Hg) through $0.2 \mu\text{m}$ polycarbonate membranes (Whatman, Nuclepore) and stored in amber bottles rinsed with the filtrate. All the glassware were previously cleaned three times consecutively with basic detergent (sodium hydroxide, Extran® MA 01), diluted HCl solution (3% final concentration) and Milli-Q water and then combusted at 450°C for 6h. CDOM samples were stored at 4°C and analyzed between 1 and 6 days after sampling.

Prior to the analysis, samples were reheated to room temperature to avoid any bias induced by temperature differences between samples and reference (Milli-Q water). The CDOM absorbance between 250 and 850 nm was measured in 10 cm Suprasil quartz cell using a dual beam Ultraviolet-Visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-2450). A baseline correction was applied to each absorbance spectrum by subtracting the average value between 680 and 690 nm to the entire spectrum (Babin et al., 2003). The absorbance values were then transformed into absorption coefficient ($a_{\text{cdom}}(\lambda)$) using:

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = 2.303 * \frac{A(\lambda)}{L} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

where $A(\lambda)$ is the absorbance of the filtered seawater sample at the specific wavelength λ and L is the optical pathway of the quartz cell in meters (here 0.1 m).

CDOM absorption spectra can be described as an exponential law as follows (Bricaud et al., 1981):

$$a_{\text{cdom}}(\lambda) = a_{\text{CDOM}}(\lambda_0) e^{-S(\lambda-\lambda_0)} \quad \text{Eq. (5.2)}$$

where $\lambda_0 < \lambda$ and S is the spectral slope coefficient in the λ_0 to λ nm spectral range.

In practice, CDOM spectral slopes (S) were calculated on log-linearized spectrum in the ranges of 275-295 nm ($S_{275-295}$) and 320-412 nm ($S_{320-412}$). Other additional ranges were also investigated (Table 1).

2.3. Determination of DOC

DOC concentration was measured in each tank every three days from 30 mL samples. Samples were filtered through 0.7 μm pre-combusted (6h at 450°C) 47 mm glass fiber membranes (Whatman, GF/F) then collected and stored into cleaned and pre-combusted amber glass bottles rinsed two times with the sample before filling. Note that Ferrari (2000) have documented that the differences induced by the use of 0.2 μm membranes or GF/F glass fibers filters (also used for assessing DOC contents) for sampling the CDOM fraction has a restricted impact on the absorption

measurements. Samples were acidified (0.1% hydrochloric acid) and stored in the dark and under refrigeration (4°C) to minimize the alteration of DOC through the action of biological processes.

DOC concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) were measured by HTCO (High Temperature Combustion Oxidation) on a Shimadzu TOC-VCSH analyzer calibrated using potassium phthalate standards over the measurement range (10-400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Measurements were performed on triplicates (three of five injections of 100 μL injections of every sample to obtain a standard deviation below 2%). The accuracy of [DOC] measurements was checked at device startup and then every six samples using the deep sea water consensus reference material (CRM, Hansell Laboratory, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami) from batch 13, 2013 (41-44 $\mu\text{molC.L}^{-1}$). A new calibration curve was performed after every catalyst and air bottle replacement. The machine blank was determined on numerous Milli-Q ultraviolet oxidized ultrapure water injections and the average value was subtracted from each sample (5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

2.4. Chl*a* concentrations and phytoplankton abundance

To determine chlorophyll *a* (Chl*a*) and phaeopigments concentrations, 70 ml of water were filtered through 0.7 μm Whatman GF/F filters under a gentle vacuum (<5 in Hg). Filters were then frozen and stored at -80°C before analysis. For the analysis, filters are soaked in acetone and stored refrigerated (4 °C) in darkness for 24 h. Chl*a* concentration was measured fluorometrically with a Turner-Design 10 fluorometer previously calibrated with known concentrations of commercially purified Chl*a* (Sigma Aldrich). The fluorescence was measured before and after acidification with 20 μL of HCl (0.3 N) to determine Chl*a* and phaeopigments concentrations, respectively (Lorenzen, 1966).

The relative concentration of each algal group in the tanks was measured by the spectral fluorescence approach with a FluoroProbe. This method is based on a selective excitation of the deferring antenna and accessory pigments between

taxonomic groups of microalgae. This method is based on a Gaussian decomposition of spectra or linear unmixing to determine the phytoplankton decomposition and the *Chla* concentration associated with each group. The specific fingerprint of *P.globosa* developed by Houliez et al (2014) was used to monitor changes in the phytoplankton community structure during the experiment.

In addition to the latter analysis methods phytoplankton cells abundance was also measured using a CytoSenseBenchtop pulse-shape recording scanning flow cytometer (SFCM, Cytobuoyb.v., Netherlands) according to the protocol described by Bonato et al (2015).

2.5. Heterotrophic bacteria abundance

The numeration of heterotrophic bacteria was performed on 3 mL subsamples of seawater fixed with 2% formaldehyde (final concentration). Samples were quickly frozen in liquid nitrogen and stored at -80 °C until analysis. Numerations were obtained using a flow cytometer equipped with an excitation laser at 488 nm. Prior to analysis, samples are incubated with SYBR GREEN coloring DNA thus emitting green fluorescence when excited at 488 nm (Marie et al., 1997). The green fluorescence of each cell is then measured and the bacterial abundance is determined.

2.6. Ancillary parameters

Nutrients (NO_3^- , NO_2^- , $\text{Si}(\text{OH})_4$, PO_4^{3-}) concentrations were measured using an Alliance Integral FuturaAutoanalyzer II according to the method described in Aminot and Kérouel (2007).

2.7. *In situ* data

The *in situ* data set (N = 67) is composed of surface samples (< 2 m) gathered during the spring period in coastal waters of the eastern English Channel over 3

years (2012, N = 36; 2013, N = 22 and 2014, N = 10). Samples were collected along a coastal-offshore transect (**Figure 5.1**, 'RV Sepia II' , CNRS, INSU). This coastal area influenced by several rivers (e.g. Somme, Seine and Authie Rivers) is also characterized by the presence of a strong phytoplankton spring bloom of *P.globosa* inducing high Chl*a* levels (sampling period max= 11.29 µg.L⁻¹) which modulates the regional DOM dynamics during this period (Vantrepotte et al., 2007).

2.8. Statistics

The accuracy $a^*_{\text{cdom}(412)}$ and DOC estimates has been evaluated using various indicators including the root mean squared difference (RMSD), the mean absolute relative difference (MRAD) and the mean relative difference (Bias) expressed respectively as:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{N}} \quad \text{Eq. (5.3)}$$

$$\text{MRAD} = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_i - x_i|}{x_i} \quad \text{Eq. (5.4)}$$

$$\text{Bias} = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{y_i - x_i}{x_i} \quad \text{Eq. (5.5)}$$

where N is the number of samples in the data set, x_i the measured value and y_i the estimated value of the parameter of interest.

The significance (not significant (N.S, $p > 0.05$, significant (*, $0.05 \geq p > 0.01$) or highly significant (**, $0.01 \geq p$) of the statistical relationships derived between the various parameters of interest was assessed through Spearman's rank correlation coefficient.

3. Results and discussion

3.1. Phytoplankton, Chl a , CDOM and DOC dynamics

A strong decrease of Chl a concentrations occurred during the first 9 days of experiment in all six tanks (**Figure 5.2 a**). In dark conditions, Chl a concentration falls by a factor of 10 to reach a concentration of 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ after 21 days of exposition. This kinetics showing an exponential decrease of Chl a concentrations agrees with the one previously observed in dark on a community dominated by *Microcystis* by Zhang et al (2009). This decrease corresponds to the death and the degradation of phytoplankton (Simis et al., 2005; Zhang et al., 2009). Under light conditions, this decrease occurred more slowly and after a short period of Chl a increase (reaching 4.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$) from day 9 to day 21, Chl a then decreased slowly over the course of the experiment reaching a final value around 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (**Figure 5.2 a**).

The concentration of the various nutrients (NO_3^- , NO_2^- , Si(OH)_4 , PO_4^{3-}) showed quasi null concentrations at the beginning of the experiment and remained at this level all over the course of the experiment emphasizing the strong limitation of the coastal waters of the eastern English Channel during a strong *P. globosa* bloom event, in agreement with previous in situ observation by Van der Zee and Chou (2005). Thereby all the experiment was conducted under nutrient limiting conditions. The vast majority of the phytoplankton community sampled *in situ* and preserved in the different tanks for the experiments was composed by *P.globosa* as suggested by the strong linear relationships observed first between Chl a and the *P.globosa* cells abundance counts by flow cytometry ($r^2 = 0.73^{**}$, $N = 48$, not showed) as well as by the *P.globosa* abundance determined with the Fluoroprobe approach ($r^2 = 0.77^{**}$, $N = 48$, not showed). Note that for the dark samples, the correlation between Chl a and *P.globosa* is observed during the first 6 days of experiment only, reflecting the presence of a high rate of death and degraded phytoplankton cells. Considering all experimental conditions, there was no peak in CDOM and DOC production corresponding to the sharp decrease of the phytoplankton biomass (**Figure 5.2 b, c, d**).

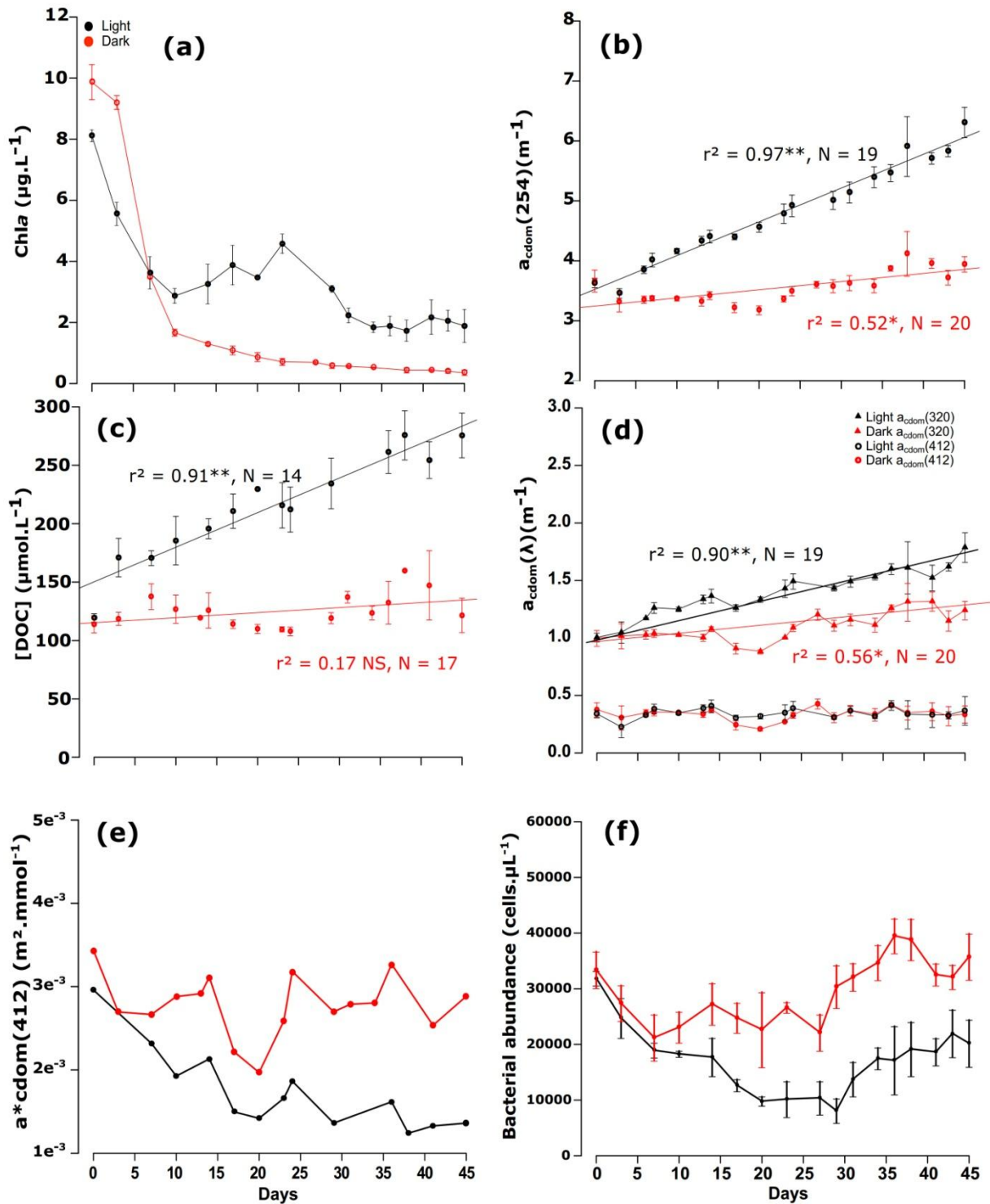


Figure 5.2. Kinetics of the means and standard deviations ($N = 3$) of Chla ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (a), $a_{\text{cdom}}(254)$ (m^{-1}) (b), [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) (c), $a_{\text{cdom}}(320)$ and $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) (d), the $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ ratio (e) and the bacterial abundance ($\text{cells}.\mu\text{L}^{-1}$) (f) throughout the experiment. Black circles denote samples under light conditions and red circles the one placed in the dark. Under light, $a_{\text{cdom}}(254)$ and [DOC] increased linearly in time (respectively, $r^2 = 0.97^{**}$, $r^2 = 0.91^{**}$).

Under light condition, $a_{\text{cdom}}(254)$, $a_{\text{cdom}}(320)$ and DOC increased linearly. A strong significant linear production of DOC was observed in light tanks ($r^2 = 0.91^{**}$, $N = 14$, **Figure 5.2 c**). DOC concentrations raised with a rate of $3.47 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ from $115.52 \mu\text{mol.L}^{-1}$ at the beginning to $271.63 \mu\text{mol.L}^{-1}$ at the end of the experiment (**Figure 5.2 c**). Such a linear increase as well as the observed rates is similar to those documented from previous mesocosm experiments (Rochelle-Newall et al., 1999 and Romera-Castillo et al., 2010). Such an increase in DOC was not observed in dark conditions ($r^2 = 0.17$, N.S, $N = 17$, **Figure 5.2 c**). Instead, DOC contents oscillate between 100 and $145 \mu\text{mol.L}^{-1}$ all along the dark experiment (**Figure 5.2 c**) without any significant relationship between the decline of the phytoplankton biomass. This result tends to indicate that the production of DOC results principally from the release of photosynthate by healthy cells and not only a simple release of DOC by the phytoplankton biomass degradation (Mykelstad, 2000). This effect could have been accentuated by the nutrient limiting conditions found during the course of the experiment. Indeed, numerous previous studies have shown that limiting nutrient conditions represent a favorable environment for the release of organic matter, especially carbohydrates, by phytoplankton during photosynthetic processes (Myklestad, 1977; Hellebust, 1967; Mykelstad, 2000; Zlotnik and Dubinsky, 1989).

The evolution of CDOM absorption coefficient during the senescence of the phytoplankton biomass was assessed in the visible and the UV spectral domains focusing on three wavelengths (412, 320 and 254 nm, **Figure 5.2 b, d**). These wavelengths are often used to retrieve DOC from remote sensing imagery (412 nm, Mannino et al., 2008; Del Castillo and Miller., 2008; Yang et al., 2013) or from field samples (254 nm, Brandstetter et al., 2011; Deflandre and Gagné, 2001, Asmala et al., 2012). The CDOM absorption coefficients at 254 nm, $a_{\text{cdom}}(254)$ and 320 nm, $a_{\text{cdom}}(320)$ both showed a linear increase during the whole experimental period under light conditions ($a_{\text{cdom}}(254)$: $r^2 = 0.97^{**}$, $N = 19$; $a_{\text{cdom}}(320)$: $r^2 = 0.90^{**}$, $N = 19$, **Figure 5.3 b**). The corresponding absorption values ranges from 3.63 to 6.32 m^{-1} for $a_{\text{cdom}}(254)$ and from 1.03 to 1.84 m^{-1} for $a_{\text{cdom}}(320)$ (**Figure 5.2 b, d**). Increases in $a_{\text{cdom}}(254)$ and $a_{\text{cdom}}(320)$ were also observed under dark condition, although they were significantly slighter, from 3.67 to 3.95 m^{-1} ($r^2 = 0.52^*$, $N = 20$) and from 1.01 to 1.37 m^{-1} ($r^2 = 0.56^*$,

N = 20), respectively (**Figure 5.2 b, d**). These increasing patterns in all experimental conditions can be significantly related to that in DOC concentration ($a_{\text{cdom}}(254)$: $r^2 = 0.82^{**}$, N = 79, $a_{\text{cdom}}(320)$: $r^2 = 0.76^{**}$, N = 79, **Figures 5.3 a and 5.4**). In contrast with the latter feature in the UV domain, no significant temporal evolution of the CDOM absorption coefficient at 412 nm, $a_{\text{cdom}}(412)$ (**Figure 5.2 d**) was observed in the two experimental conditions while no significant relationship can be drawn between [DOC] and $a_{\text{cdom}}(412)$ (**Figure 5.4**). These results are consistent with the previous hypothesis of Rochelle-Newall et al (1999) assuming a production of non colored compounds resulting from the biological processes associated to the phytoplankton biomass forming the bulk of CDOM and with the results of Astroreca et al., (2009) observed on the same phytoplankton specie *P.globosa*.

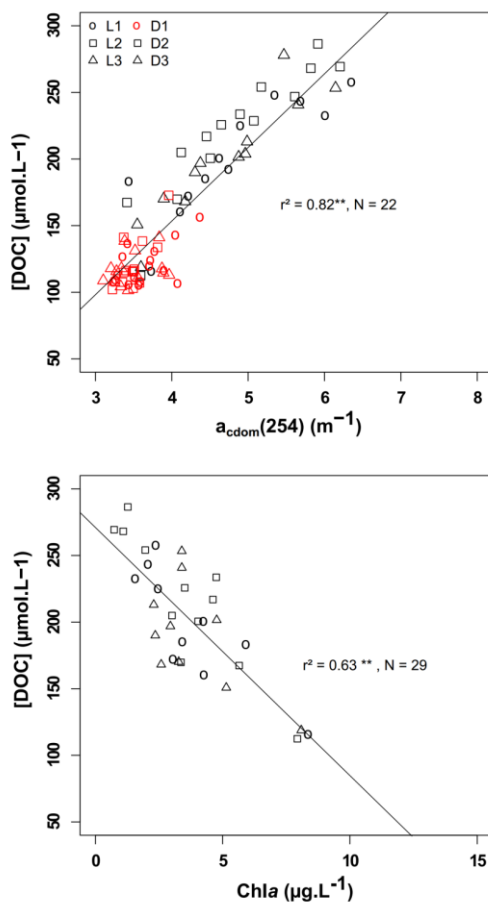


Figure 5.3. Relations between $a_{\text{cdom}}(254)$ (m⁻¹, a) and Chla (μg.L⁻¹, b) with DOC concentration ([DOC], μmol.L⁻¹). Tanks under light (L1, L2, L3) and in dark (D1, D2, D3) show a strong correlation ($r^2 = 0.82^{**}$, N = 79, panel a) between $a_{\text{cdom}}(254)$ and [DOC]. Chla also exhibits a strong relation with [DOC] in light condition ($r^2 = 0.63$, N = 29, panel b).

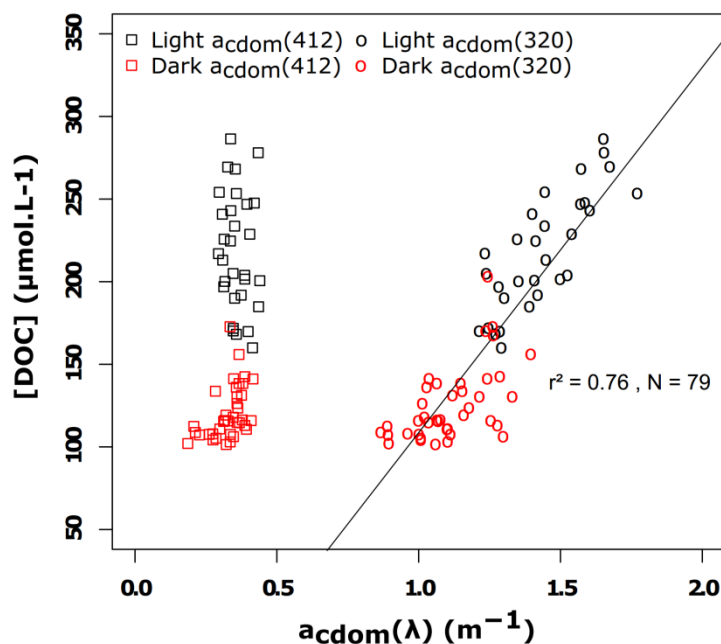


Figure 4. Relationships between $a_{\text{cdom}}(412)$ (m⁻¹, squares) and $a_{\text{cdom}}(320)$ (m⁻¹, circles) with DOC concentration ([DOC], μmol.L⁻¹) on the averaged values under light (black) and dark (red) conditions. A significant relationship ($r^2 = 0.65^{**}$, $N = 31$) was observed between $a_{\text{cdom}}(320)$ and [DOC]. No significant relation was observed with $a_{\text{cdom}}(412)$.

These previous results emphasize that the bulk CDOM production by *P.globosa* is mainly composed by compounds absorbing mainly in the UV domain. This heterogeneity in the changes of CDOM absorption characteristics can be related to the chemical and structural nature, such as molecular weight, aromaticity or humification (Chin et al., 1994; Weishaar et al., 2003; Helms et al., 2008), of the CDOM produced during the course of the experiments. The weak $a_{\text{cdom}}(412)$ evolution observed in the two experimental conditions while DOC concentration was increasing explains the variation in the $a_{\text{cdom}}(412)$ to DOC ratio, $a^*_{\text{cdom}}(412)$. Under light conditions, this parameter indeed tend to decrease with time over the experimental period from 0.003 to 0.0012 m².mmol⁻¹ (Figure 5.2 e) while it remains relatively stable under dark conditions varying slightly around 0.003 m².mmol⁻¹ (Figure 5.2 e). This stability of $a^*_{\text{cdom}}(412)$ observed in dark condition reflects the very low variations of both $a_{\text{cdom}}(412)$ and [DOC]. The bacterial biomass showed a sharp decrease during the first 7 days of experiments for both light and dark conditions (Figure 5.2 f). After this period the bacterial abundance increased slowly in dark

condition in time from 22000 to 36000 cells. μL^{-1} at the end of the experimental period. Under light conditions, the bacterial abundance remained relatively low oscillating between 7000 and 21000 cells. μL^{-1} (**Figure 5.2 f**). These observations suggest that bacterial growth seems to more significant in presence of unhealthy phytoplankton cells. This relatively stable bacterial abundance probably results from a grazing limitation due to an increase in heterotrophic nanoflagellates abundance known to graze on bacteria. A similar limitation has been previously observed by Bryant (1995) and suggested by Rochelle-Newall et al (1999) for a similar experimental study.

Under light conditions, the DOC production can also be associated with the decrease in the *Chl a* concentration ($r^2 = 0.63^{**}$, $N = 29$, **Figure 5.3 b**) underlining the release of DOC following the decline of the phytoplankton biomass. This result is consistent with Norrman et al (1995) who also observed an increase of DOC during mesocosm experiments following the algal biomass senescence. Under dark conditions no such *Chl a*-DOC relationship can be evidenced suggesting a predominant participation of excretion processes to the DOC production. Other processes such as cell lysis, grazing or viral attack have been also suggested by Norrman et al., (1995) as potential sources of DOC.

The possible participation of the bacterial activity to the phytoplankton degradation and CDOM production was also assessed. Further, the presence of a high DOC amount does not seem to favor this growth rate (**Figure 5.2 c, f**). This observation is consistent with Rochelle-Newall et al (1999) who also did not observed a significant relationship between [DOC] and bacterial abundance. No clear relationship can be evidenced between bacterial abundance and CDOM absorption coefficient suggesting that bacteria activity does not represent the major process acting on CDOM dynamics over the time scale considered in the frame of the experiment. However, a significant linear relationship can be drawn between the bacterial abundance and $a_{\text{cdom}}^*(412)$ ($r^2 = 0.79^{**}$, $N = 62$). This might suggest that despite the lack of relationship between bacterial abundance and $a_{\text{cdom}}(412)$ and [DOC], bacterial activity seems to be involved in the kinetics of $a_{\text{cdom}}^*(412)$ and that the simple evolution of [DOC] does not allow for a full explanation of the evolution

observed for this parameter. However, additional measurements (over a longer time period) are necessary to determine precisely the exact role of the bacterial biomass in this modification and to determine if the increase in $a_{\text{cdom}}(412)$ generally observed in the late phase of the bloom is related to bacterial action on the algal biomass.

3.2. CDOM spectral shape modification

In order to characterize the potential signature of phytoplankton-produced dissolved material on CDOM absorption properties the evolution of CDOM spectral characteristics during the two experimental conditions has been more precisely assessed. In practice, a normalization of the CDOM spectra has been performed by dividing the absorption coefficient $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ at each wavelength by the maximal absorption value at 250 nm (Eq. 5.6) in order to remove the first order variability and focus on spectral shape modulation.

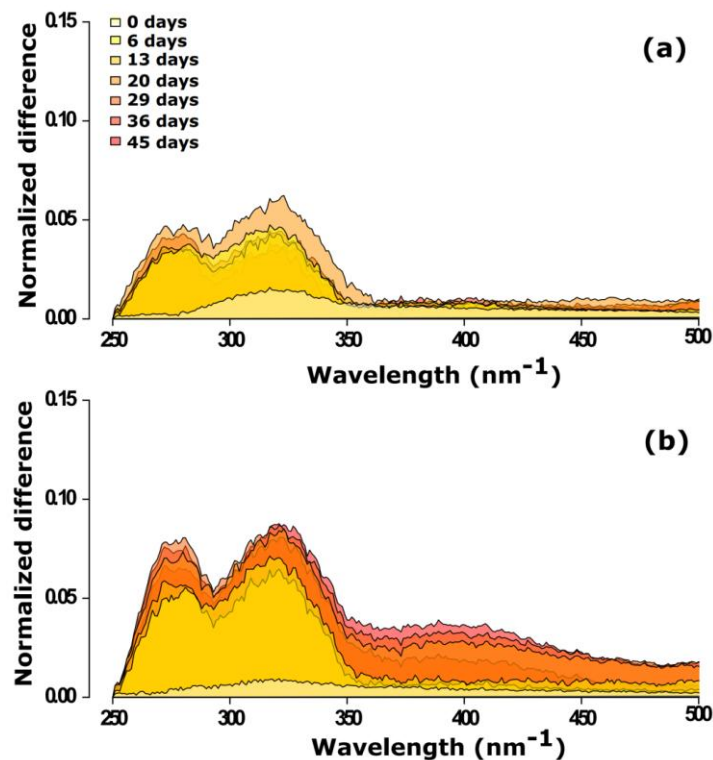


Figure 5.5. Temporal evolution in of the relative difference between normalized spectra and the normalized CDOM reference spectrum absorption spectrum (250-700 nm). Spectra observed in dark are displayed on the panel a and under light on the b.

Additionally, a reference spectrum characteristic of the optical characteristics corresponding to the high phytoplankton biomass conditions at the beginning of the experiment was computed by averaging the 16 normalized spectra of the first day of incubation. The evolution of the CDOM absorption characteristics (ε) during the course of the experiment was assessed as follows:

$$\varepsilon(\lambda) = |a_{cdom}(\lambda)_{norm} - a_{cdom}(\lambda)_{ref_{norm}}| \quad (6)$$

where $\varepsilon(\lambda)$ is the spectral difference of the normalized spectra at a time t , $a_{cdom}(\lambda)_{norm}$ the normalized absorption coefficient of the spectrum considered at the wavelength λ and $a_{cdom}(\lambda)_{ref_{norm}}$ the normalized absorption coefficient of the reference spectrum at the wavelength λ .

As expected from the previous results, a very low evolution of the spectral shape when compared with the reference spectrum was observed during the first 6 days of the experiment for the two experimental conditions (**Figure 5.5**). After 13 days, strong modifications of the CDOM spectral shape were observed especially under illuminated condition (**Figure 5.5 b**). The latter feature was particularly marked in the UV domain. Two major peaks one centered on 280 and the second on 320 nm can be emphasized from the relative difference spectra (**Figure 5.5 b**). At these two wavelengths, ε increased steadily with time under light exposition over the course of the experiment reaching 90 % and 96 % at the end of the experiment, respectively. A lower (51 % and 75 % at 280 and 320 nm, respectively) and nonlinear evolution (ε max reached after 21 days of incubation) is conversely observed for dark conditions samples. These two peaks correspond to optical domain generally associated with protein-like substances marine humic-like substances as for instance evidenced by Coble (1996) from fluorescence data (peak-T at 280 nm and peak-M at 320 nm). Romera-Castillo et al., (2010) further documented, in agreement with our results, a relevant increase in the concentration of these latter two components during a similar mesocosm experiment on 4 different species of phytoplankton (*Chaetoceros.sp*, *S.costatum*, *P.minimum*, *M.pusilla*). Such an increase was associated by the latter authors with an increase in DOC concentration and a production of humic and protein-like substances resulting from phytoplankton metabolism. Zhang et al.,

(2009) have investigated the production of CDOM from phytoplankton degradation and have also showed a high positive correlation between M-fluorophore produced from this degradation and the CDOM absorption coefficient evolution at 280nm.

The optical signature of the production of DOM from the biological processes related to the degradation of *P.globosa* was also assessed from the CDOM spectral slope computed over various spectral ranges including those already reported as potential descriptor of the CDOM origin (**Table 5.1**, $S_{400-500}$, $S_{350-500}$, $S_{370-440}$, $S_{350-440}$ and $S_{275-295}$). Among the different spectral ranges investigated, the slope between 320 and 412 nm ($S_{320-412}$) was found to represent the most relevant marker of the biologically produced CDOM. Initial values of $S_{320-412}$ were comparable (0.0145 nm^{-1}) for both experimental conditions (**Figure 5.6 a**) at the beginning of the experiment (3 first days) and then showed different kinetics. A significant increase in $S_{320-412}$ was observed in light conditions with $S_{320-412}$ reaching 0.020 nm^{-1} at the end of the experiment (**Figure 5.6 a**). The overall evolution of $S_{320-412}$ in dark conditions was weaker and less clear: $S_{320-412}$ first decreased to reach the value of 0.0127 nm^{-1} after 15 days of incubation and then increase until the end of the experiment to reach 0.014 nm^{-1} . Note that a similar feature was observed for the ratio $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ which also showed a strong significant linear increase under light conditions only ($r^2 = 0.86$, $N = 19$, **Figure 6.6 b**), attesting for a significant response of the DOM production by *P.globosa* on the CDOM absorption properties in the UV domain.

Importantly, a high significant linear relationship was found between both $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{320-412}$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.91^{**}$, $N = 31$ and $r^2 = 0.88^{**}$, $N = 31$, respectively, **Figure 5.7**), emphasizing that these two parameters previously identified as relevant optical markers of biologically produced DOM can also serve to monitor the DOC production resulting from biological processes associated with the degradation of the phytoplankton biomass. Such relationships can be explained by the heterogeneous features observed for $a_{\text{cdom}}(320)$ (significant increase) and $a_{\text{cdom}}(412)$ (stable pattern) during the course of the experiment. The low variation of $S_{320-412}$ in dark conditions can be related to the previous feature considering that no significant production of DOC was also observed for dark samples (**Figure 5.2 c**).

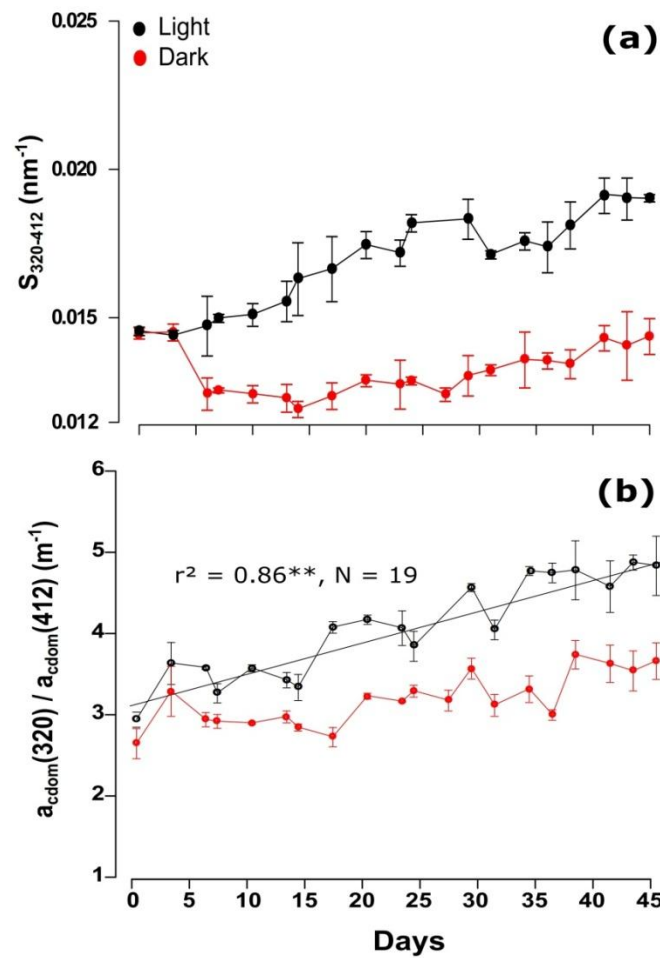


Figure 5.6. Temporal evolution of the spectral slope $S_{320-412}$ (nm^{-1}) (a) and (b) the $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ ratio in each condition throughout the experimental period for light (black circles) and dark (red circles) conditions.

Table 5.1. Spectral slope range of wavelength from the literature used for the several S calculations investigated.

λ -range (nm)	Source
[370-440]	Carder et al., (1989)
[400-500]	Del Castillo et al., (1999)
[350-500]	Babin et al., (2003)
[350-440]	Chen et al., (2007)
[350-500]	Astroreca et al., (2009)
[300-500]	Zhang et al., (2009)
[275-295]	Fichot and Benner (2011)

The other spectral slopes already reported in literature (**Table 5.1**) as potential marker of DOM origin or quality modulation for describing variation in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ during DOM marine production conditions was also investigated. Some spectral slopes ($S_{370-440}$, $S_{350-440}$, $S_{300-500}$) showed significant but lower relationships with DOC or $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (**Table 5.2**). $S_{350-500}$ has been described by Astoreca et al., (2009) as an indicator of a DOM production during a bloom event of *P.globosa*. Our results contrast with the latter study since no significant temporal pattern in $S_{350-500}$ or any correlation with DOC or $a^*_{\text{cdom}}(412)$ evolution can be described from our data set whatever the experimental condition considered.

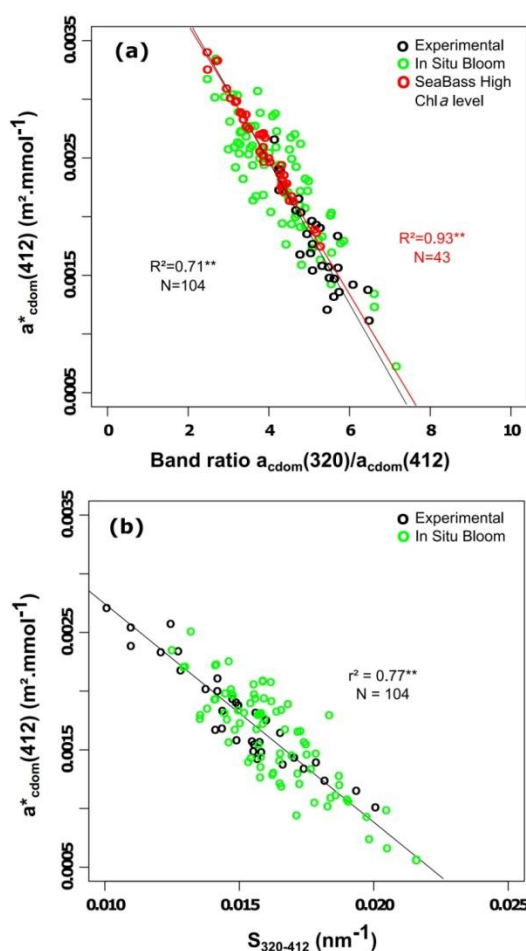


Figure 5.7. Relationships between the band ratio $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ (a), the spectral slope $S_{320-412}$ (nm^{-1}) (b) and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) in the experimental tanks under light conditions (black circles) and for the in situ data set collected in the frame of this study (green circles for English Channel samples during phytoplankton bloom). Lines represent the linear fit on the data, the results of the linear regression is displayed. Data from the SeaBASS data set considered to be potentially affected by an autochthonous production of DOM (i.e. $\text{Chla} > 5\mu\text{g.L}^{-1}$) are also represented in the panel a (red circles).

Table 5.2. Results of the linear regression between the several spectral slope ranges and $a^*_{cdom}(412)$. Statistical significance on the 67 data is reported as either N.S ($p > 0.05$), * ($0.05 > p > 0.01$) or ** ($p < 0.01$).

λ -range (nm)	R ²	Source
[370-440]	0.56**	Carder et al., (1989)
[400-500]	N.S	Del Castillo et al., (1999)
[350-500]	N.S	Babin et al., (2003)
[350-440]	0.6**	Chen et al., (2007)
[350-500]	N.S	Astroreca et al., (2009)
[300-500]	0.59**	Zhang et al., (2009)
[275-295]	N.S	Fichot and Benner (2011)

3.3. *In situ* data

Similarly to observations performed in the mesocosms experiment (**Figure 5.4**), a significant relationship between [DOC] and $a_{cdom}(320)$ ($r^2 = 0.72^{**}$, $N = 79$, **Figure 5.8**) is observed for the *in situ* data set gathered in the coastal waters of the English Channel during the early phase of the decline of the *P.globosa* bloom (i.e. within a time period lower than 45 days after the maximal biomass) while, no significant relationship was also observed between $a_{cdom}(412)$ and [DOC] (**Figure 5.8**). The latter results are consistent with the experimental observations confirming that in natural waters, the impact of biological processes related to phytoplankton degradation on CDOM optical properties mainly acts in the UV domain. As suggested by Rochelle-Newall et al., (1999) and Romera-Castillo et al., (2009) the appearance of CDOM optically active chromophores in the visible domain needs a relatively long period of time as they are associated with further bacterial degradation processes of DOM (Nelson et al, 1998; Rochelle-Newall et al., 1999). Further in natural conditions, $S_{320-412}$ shows a similar and consistent relationship with $a^*_{cdom}(412)$ than that observed with experimental data ($r^2 = 0.72^{**}$, $N = 67$, **Figure 5.7 b**).

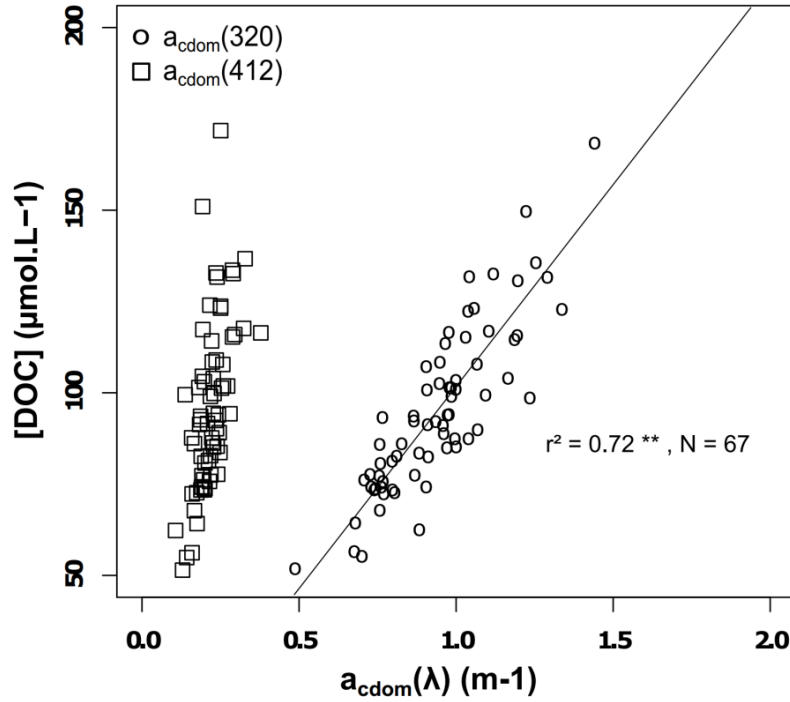


Figure 5.8. Relationship observed between $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1} , squares) and $a_{\text{cdom}}(320)$ (m^{-1} , circles) with $[\text{DOC}]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) for the *in situ* data collected in the eastern English Channel during bloom conditions.

Considering the consistency between experimental and *in situ* results and in order to cover a wider range of variation in $a^*_{\text{cdom}}(412)$, $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{320-412}$, two unified relationships: one between $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.71^{**}$, $N = 104$, **Figure 5.7 a**) and the other between $S_{320-412}$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.77^{**}$, $N = 104$, **Figure 5.7 b**) have been built by mixing the latter two data sets:

$$a^*_{\text{cdom}}(412) = -0.0007 * \frac{a_{\text{cdom}}(320)}{a_{\text{cdom}}(412)} + 0.00054 \quad \text{Eq. (5.7)}$$

and

$$a^*_{\text{cdom}}(412) = 0.1866 * S_{320-412} + 0.0054 \quad \text{Eq. (5.8)}$$

In spite of the greater dispersion around these two relationships observed for the *in situ* data, that can be related to the mixing between the different sources (terrestrial and marine) of CDOM in natural waters, our results demonstrate that both

$a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{320-412}$ represents a valuable descriptor of the variation in $a^*_{\text{cdom}}(412)$ during an algal bloom event (here of *P.globosa*).

The validity of such $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ vs $a^*_{\text{cdom}}(412)$ relationship, has been further assessed over an external data set (SeaBASS, NASA, Ocean Biology Processing Group, Seabass.gsfc.nasa.gov, N = 43). These data have been gathered during several cruises conducted in the Middle Atlantic Bight between 2005 and 2007 (BIOD01, BIOD02, BIOD03, BIOME1, BIOME2, BIOME3 and BIODIVERSITY). The data assumed to be representative of an algal bloom period have been considered to be those showing high Chl*a* loads ($> 5\mu\text{g.L}^{-1}$). Interestingly, the dependency between $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ for these data was found to be similar to that depicted from our data set ($r^2 = 0.95^{**}$, N = . 43, **Figure 5.8 a**).

These results show that the optical indicator proposed in the frame of this study for describing the $a^*_{\text{cdom}}(412)$ variation associated with a phytoplankton bloom event might be applicable in other coastal sites although a confirmation of the present results over an extended data set covering a diversity of phytoplankton bloom event should be further assessed.

3.4. Implication for DOC estimation from CDOM

$S_{275-295}$ has been identified as a tracer of the terrigenous origin of the DOM and as a relevant descriptor of the variation in the a_{cdom} to DOC ratio in the condition of a predominance of allochthonous inputs of DOM (Fichot and Benner, 2011; Fichot and Benner, 2012; Vantrepotte et al., 2015). The accuracy of this proxy for deriving accurate DOC estimates over a broad range of natural variability have been recently demonstrated through a study covering very contrasted coastal sites (Vantrepotte et al., 2015). The original formulation by Fichot and Benner (2011) revised by Vantrepotte et al (2015) from this multi-sites study can be expressed as follows:

$$a^*_{\text{cdom}}(412) = a. \left(e^{(b.S_{275-295})} - e^{(c.S_{275-295})} \right) + d \quad \text{Eq. (5.9)}$$

where $a = 12.47$, $b = -553$, $c = 0.01097$, $d = 12.48$, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ the estimated value of $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) and where $S_{275-295}$ (nm^{-1}) is the spectral slope in the range [275-295 nm].

The latter study by Vantrepotte et al. (2015) has also emphasized the clear limitation of the latter proxy in a context of a significant contribution of marine production of DOM leading in this case to a sharp underestimation (of about 30%) of the [DOC] content. The limitation of $S_{275-295}$ based method is illustrated in the Figure 5.11 (a) for the experimental and *in situ* data sets considered in the frame of this study underlining the lack of relationship between $S_{275-295}$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ during the early phase of a phytoplankton bloom event (RMSD = 0.00073, MRAD = 31.56, Bias = -14.37).

In natural environments, both allochthonous and autochthonous sources of DOM interact each other. The use of unique criterion to delineate the relative contribution of these two sources and therefore the choice of the most adapted descriptor corresponding to these two conditions (i.e. $S_{275-295}$ or $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$, $S_{320-412}$, respectively) for deriving $a^*_{\text{cdom}}(412)$ seems thus difficult to achieve in practice. One possible way to properly combine the two information provided by the CDOM optical properties in the latter two UV domains can consist in computing the relative difference between the predicted value of expected in the condition of terrestrial inputs of DOM (i.e. from $S_{275-295}$ Vantrepotte et al. 2015) and the measured $a^*_{\text{cdom}}(412)$ value and the to correct from the potential additional contribution of the marine produced DOM ($\Delta a^*_{\text{cdom}}(412) = a^*_{\text{cdom}}(412)$ observed value - $a^*_{\text{cdom}}(412)$ estimated value). Considering the experimental and the *in situ* data, it appears that, this difference which in turns underlines the failure of $S_{275-295}$ based approaches for deriving, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ during marine production conditions, show a strong linear relationship with the ratio $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ ($r^2 = 0.94^{**}$, $N = 104$, **Figure 5.9**).

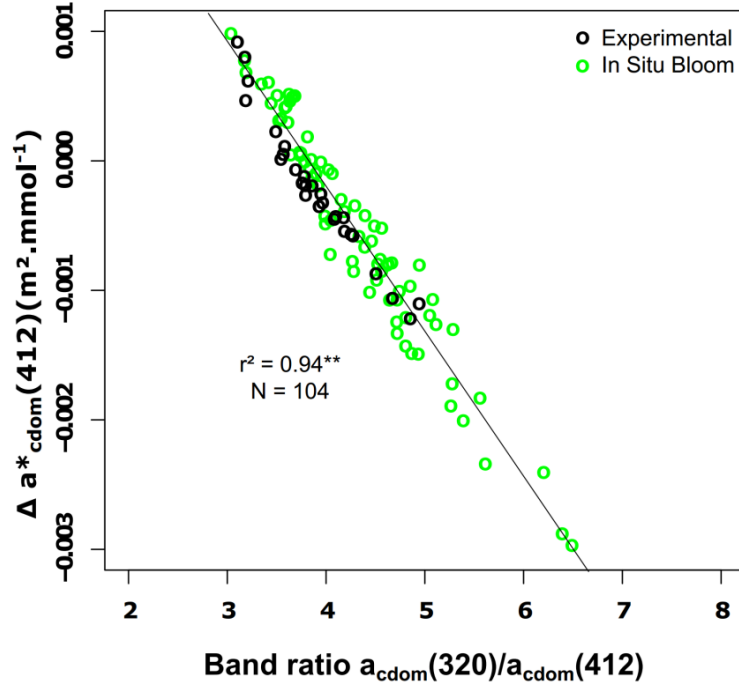


Figure 5.9. Relationship between the $a_{cdom}(320)/a_{cdom}(412)$ band ratio and the relative difference between the estimated and the measured values of $a^*_{cdom}(412)$, $\Delta a^*_{cdom}(412)$ ($m^2.mmol^{-1}$) for the experimental (black circles) and the in situ (green circles) data sets. Line represents the linear fit on the data, the results of the linear regression is displayed.

This relationship able a potential correction of the deviation from the model of Vantrepotte et al (2015) linked to the autochthonous production of DOM during this period. Thereby it is possible to propose a new formulation allowing for such a correction taking into account the occurrence of a marine production of DOM such as:

$$a^*_{cdom}(412) = a^*_{cdom}(412)_{est} - 0.00112 \cdot \frac{a_{cdom}(320)}{a_{cdom}(412)} + 0.004283 \quad \text{Eq. (5.10)}$$

where $a^*_{cdom}(412)_{est}$ is the predicted value of $a^*_{cdom}(412)$ ($m^2.mmol^{-1}$) by the formulation from Vantrepotte et al (2015) based on $S_{275-295}$ (Eq. 5.9), $a_{cdom}(320)$ and $a_{cdom}(412)$ (m^{-1}) the CDOM absorption coefficients at respectively 320 and 412 nm.

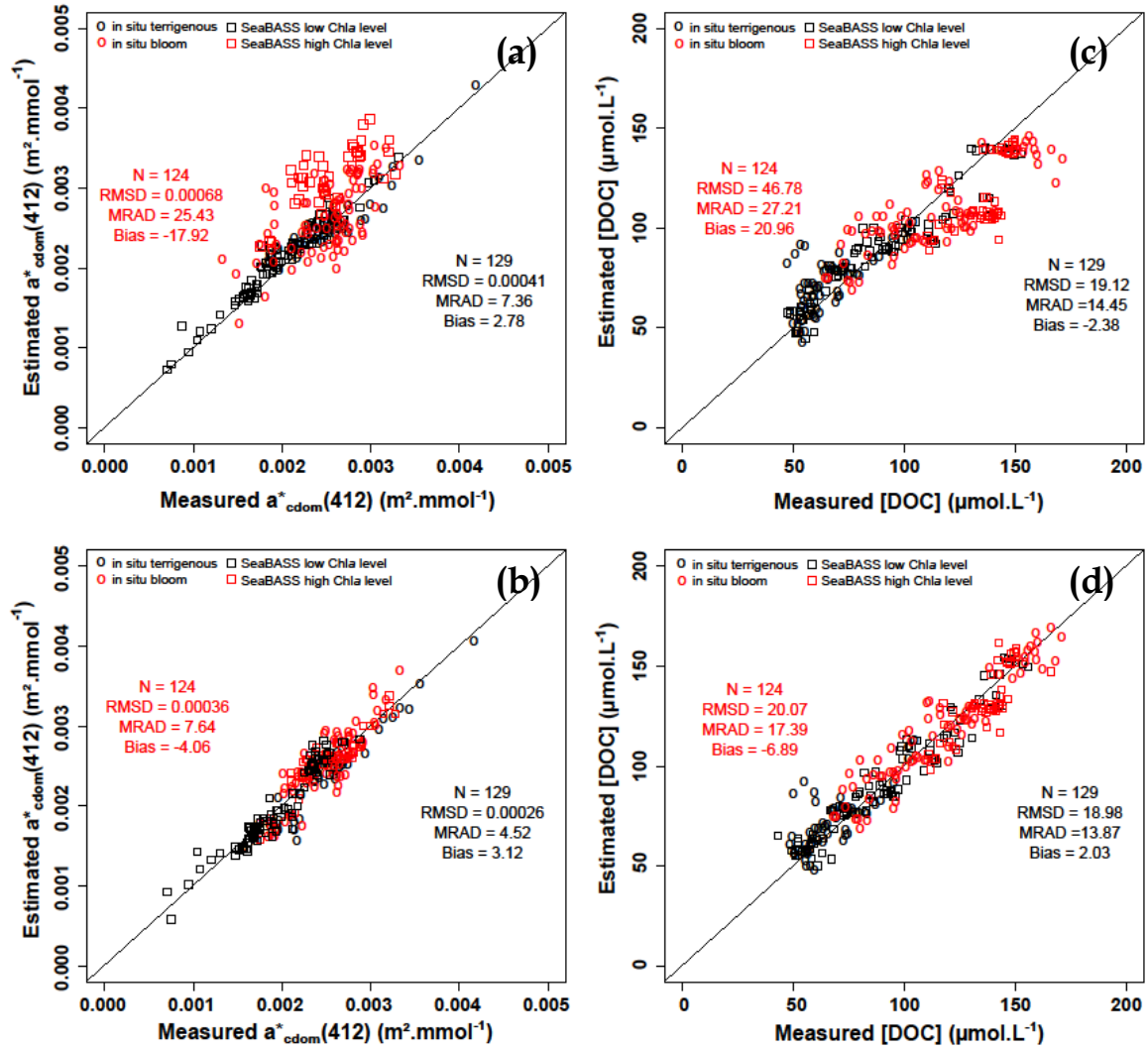


Figure 5.10. Scatter plots of the $a^*_{cdom}(412)$ and $[DOC]$ values retrieved from the spectral slope $S_{275-295}(nm^{-1})$ the in situ samples of English Channel (circles) and the SeaBASS (squares) data sets) during periods of low (dark) and high chlorophyll *a* levels (red). These results were obtained with the original formulation of Vantrepotte et al (2015) (a, c) and with the corrected formulation (b, d). The solid line represents the 1:1 line and the values of statistical indicators are provided in each panel.

The Figure 5.10 provides a comparison of the performance of the $a^*_{cdom}(412)$ and DOC retrieval obtained from the $S_{275-295}$ approach only (Vantrepotte et al., 2015) and from the combined approach proposed in equation 5.10 for the samples gathered within the frame of this study in the coastal waters of the English Channel and data obtained from the SeaBASS data set. It clearly appears that the use of a $a_{cdom}(320)/a_{cdom}(412)$ based correction allow a real improvement in the estimation of both the $a^*_{cdom}(412)$ and DOC during potential autochthonous DOM production as

illustrated by the decrease of the relative error by a factor of 3.36 and 1.57, respectively. Further, the performance of the $a_{\text{cdom}}^*(412)$ and DOC retrieval during apparent terrigenous dominated situation is not altered being even slightly improved (**Figure 5.11**) emphasizing the practical applicability of the proposed method. The previous results provide evidence on the potential of the proposed approach which might represent a compelling alternative for estimation DOC contents from CDOM absorption coefficient in the presence of a mixture of DOM originating simultaneously from different sources as it is often the case in natural environments. Note that the proposed methodology might have to be adapted for late post-bloom situation when $a_{\text{cdom}}(412)$ is expected to raise through bacteria-mediated processes occurring after longer time period than the one investigated in the frame of the present study (Yentsch and Reicert, 1962; Nelson et al., 1998, Bricaud et al., 1981, Rochelle-Newall et al., 1999; Romera-Castillo et al., 2009).

4. Conclusion

The kinetics of CDOM absorption properties resulting from the biological processes linked to the decline of a phytoplankton bloom of *P.globosa* has been examined during a 45 days exposure experiment. Our results highlight that phytoplankton is not directly a source of CDOM in agreement with several previous studies (Rochelle-Newall et al., 1999; Romera-Castillo et al., 2010). They also showed that at short time scale, phytoplankton release dissolved compounds impacting the absorption of dissolved organic matter only in the UV domain, while no direct signature was evidenced in the visible domain over the course of the experiment. This release of these compounds is strongly correlated with an increase in DOC concentrations similarly to previous mesocosm experiments (Norrman et al., 1995 and Romera-Castillo et al., 2010). While the processes responsible of this release cannot be directly identified from our data, they should presumably be related to the synthesis of phytoplankton exudates enhanced by low nutrients concentrations or other processes such release of organic compounds, grazing, viral lysis or phytoplankton biomass degradation (Mykelstad, 2000).

This study has clearly evidenced the presence of optical indicators of this DOM production: the spectral slope $S_{320-412}$ and the $a_{\text{cdom}(320)}/a_{\text{cdom}(412)}$ ratio. Further, these two parameters are closely linked to the variation in the CDOM specific absorption coefficient at 412 nm, $a^*_{\text{cdom}(412)}$, and thus can provide relevant information to enhance DOC concentrations retrieval from optical properties of CDOM. These results underline the possible use of these parameters to retrieve DOC concentrations more accurately during a phytoplankton bloom event thus compensating the current limitations of the existing methods described by Fichot and Benner (2011) and Vantrepotte et al., (2015) that considered the case of a dominance of allochthonous sources of DOM only. While additional studies are necessary to evaluate if the methodology presented in this work can be applied to a variety of phytoplankton bloom events, our results obtained on external data set provide first encouraging evidences of the potential of the approaches proposed here for deriving DOC content in natural waters where both terrestrial and marine sources of DOM

interact. Further, some additional experiment over a longer time scale are necessary to identify the processes involved in the changes in the CDOM optical properties within the visible domain (i.e. at 412 nm) and thus to potentially adapt the proposed methodology for these situations.

If the information on CDOM absorption properties in the UV domain used in the formalisms derived from this study (i.e. $a_{\text{cdom}}(320)$, $S_{320-412}$) can easily obtained *in situ*, our results further demonstrate the crucial need of obtaining such information from remote sensing observation for being able to obtain innovative information on DOC dynamics in coastal waters including during situations when phytoplankton bloom events are the major driving process acting on DOM production.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

1. Conclusions

Ce travail de thèse s'est intéressé à l'étude de la dynamique de la CDOM et du DOC dans divers sites côtiers fortement contrastés: la Manche orientale, le Vietnam, et la Guyane française et à la caractérisation des relations permettant d'estimer les concentrations en DOC depuis les propriétés optiques de la CDOM en considérant les différentes conditions environnementales rencontrées dans ces trois sites ateliers. Dans ces différents sites, une influence dominante des apports en matière dissoute d'origine terrigène a été mise en évidence malgré la présence de modulations saisonnières notables. Ces dernières sont particulièrement marquées dans les eaux côtières de la Manche orientale pour lesquelles on observe une alternance nette des sources de matière organique entre une période automne/hiver dominée par les apports fluviaux et une période printemps/été dominée par une production biologique de MOD. Cette dernière est liée à d'importantes efflorescences phytoplanctoniques printanières en particulier de la prymnesiophyte *P. globosa* qui est caractérisée par la production d'une importante quantité de polysaccharides pour constituer des colonies au sein d'une matrice de mucopolysaccharidique (Lancelot et Mathot, 1987 ; Lancelot et Rousseau, 1994). Une telle influence de la dynamique phytoplanctonique sur celle de la CDOM à l'échelle régionale avait déjà été notée dans précédentes études (Vantrepotte et al., 2007, Astoreca et al., 2009). La variabilité du CDOM et du DOC telle que observée via les échantillonnages réalisés dans les eaux côtières de Guyane française ou du Vietnam a essentiellement permis de mettre en évidence une dominance des apports des cours d'eau locaux sur ces masses d'eau côtières et des modulations saisonnières liées aux variations des conditions hydro-climatiques (i.e. alternance saison des pluies saison sèche en Guyane) A l'instar de nombreux autres sites côtiers (Ferrari et al., 1996 ; Del Vecchio et Blough, 2004 ; Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher, 2002a, Chen et al., 2007), il a également été possible d'identifier dans chacun des sites ateliers une relation significative entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC]. Toutefois, nos résultats ont dans le même temps mis en évidence une sensibilité de ce type de relations directe entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC]. à : (i) une variabilité inter-site résultant de la différence de nature de la MOD et des processus sources et puits qui s'exercent sur ces différentes zones ; (ii)

une variabilité intra-site liée à des modulations saisonnières de la nature de la MOD en réponse aux forçages environnementaux (e.g. production biologique liée aux efflorescence algales dans la Manche, variations dans la qualité de la MOD charriée par les différents cours d'eau en Guyane française).

La dépendance régionale de la relation CDOM-DOC est encore plus évidente lorsque les relations obtenues dans nos trois sites ateliers sont comparées à celles documentées dans la littérature (Ferrari et al., 1996 ; Del Vecchio et Blough, 2004 ; Mannino et al., 2008 ; Rochelle-Newall et Fisher, 2002a, Chen et al., 2007, Del Castillo et Miller, 2008). La très forte sensibilité régionale de cette relation empêche donc l'emploi de telles formulations empiriques pour estimer les contenus en DOC dans les eaux côtières depuis le coefficient d'absorption du CDOM (mesuré in situ ou estimé depuis l'imagerie satellite "couleur de l'eau") en particulier dans le cadre d'applications portant sur de larges échelles spatiales.

Dans le chapitre 4 nous avons donc exploré la possibilité du développement d'une formulation générale permettant de relier les propriétés optiques de la CDOM et les contenus en DOC. Ces travaux se sont appuyés sur les échantillonnages réalisés au Vietnam, en Manche et en Guyane ce qui a permis de couvrir une large gamme de variation des paramètres investigués ($a_{\text{cdom}}(412)$, [DOC], $S_{275-295}$, $a^*_{\text{cdom}}(412)$). Dans un premier temps nous avons pu montrer qu'il était possible de relier la pente spectrale $S_{275-295}$ et le coefficient d'absorption spécifique de la CDOM, $a^*_{\text{cdom}}(412)$. Ces résultats ont permis de confirmer l'hypothèse de Fichot et Benner (2011) qui ont démontré le potentiel de ce paramètre optique pour contraindre la variabilité naturelle de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et donc estimer plus précisément les contenus en DOC depuis $a_{\text{cdom}}(412)$. Alors que les précédents auteurs avaient mis en évidence ce potentiel pour décrire la variabilité de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ en différents sites mais de manière indépendante, nos résultats ont démontré que ce potentiel reste valide lorsqu'il s'agit de décrire la variation de ce coefficient d'absorption spécifique observée dans des sites côtiers aux caractéristiques contrastées et donc de circonvenir à la difficile applicabilité de simples relations empiriques directes (hautement variables) entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et DOC. Nos résultats ont cependant mis en évidence, des limites dans l'applicabilité de telles

relations basées sur $S_{275-295}$ dans un contexte de télédétection spatiale. Les relations reliant cette pente spectrale dans le domaine UV aux réflectances marines dans le visible étant fortement dépendantes de la région et peu performante dans les masses d'eaux les plus turbides pour lesquelles de fortes concentrations en DOC sont susceptibles d'être observées.

Cependant, il a été possible d'identifier une relation hautement significative entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et $S_{275-295}$ montrant que dans l'ensemble des systèmes étudiés, l'évolution de ces deux paramètres était conjointe au cours du processus de dilution de ces apports. Ainsi dans ces milieux plus la valeur de $a_{\text{cdom}}(412)$ est élevée plus celle-ci reflète un haut niveau de concentration en MOD d'origine terrigène et plus le marquage de cette origine par $S_{275-295}$ est important. Ces résultats ont mis en lumière le possible emploi de $a_{\text{cdom}}(412)$ pour estimer les valeurs de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et finalement obtenir les concentrations en DOC. Cette hypothèse a été testée et il en est ressorti qu'une relation hautement significative entre ces deux paramètres était obtenue sur l'ensemble des données recueillies au sein des différents sites côtiers investigués. La validité de cette méthodologie a été éprouvée sur la base d'un jeu de données extérieures provenant de sites côtiers aux caractéristiques contrastant avec ceux étudiés lors de cette étude (Lagon de Nouvelle-Calédonie, Côte Est américaine, Delta du Rhône, Baie de Marseille, Delta du Mékong) renforçant l'intérêt potentiel de la méthode proposée notamment pour des applications aux données couleur de l'eau portant sur de larges échelles spatiales. Toutefois, cette précédente approche exposée dans Vantrepotte et al (2015) possède des limites et reste adaptée pour des systèmes dominés par les apports fluviaux. En effet, l'emploi de la méthodologie proposée montre une sous-estimation évidente des contenus en DOC lorsqu'une production autochtone de MOD associée à des blooms phytoplanctoniques va s'ajouter aux apports terrigènes.

L'impact d'une production biologique de MOD sur la relation CDOM-DOC a par conséquent été spécifiquement investigué dans le chapitre 5. En particulier, la cinétique de production de CDOM et de DOC lors d'une efflorescence phytoplanctonique de *P.globosa*, caractéristique des blooms printaniers rencontrés en

Manche et Mer du Nord à la période printanière, a fait l'objet d'une étude en milieu contrôlé. Ce dispositif expérimental a permis d'identifier clairement que le phytoplancton n'était pas une source directe de CDOM dans le domaine visible et que la production de composés optiquement actifs était un processus relativement long faisant intervenir probablement d'autres compartiments biologiques (i.e. bactéries). A l'échelle de nos observations (45 jours), nos résultats ont permis en revanche de démontrer que l'impact d'une production biologique de CDOM agissait essentiellement dans le domaine UV. Ainsi, nous avons montré d'une part que certains descripteurs optiques tels la pente spectrale $S_{320-412}$ (ou le ratio $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$) permettent de renseigner sur la nature autochtone de la CDOM. D'autre part, nous avons démontré que $S_{320-412}$ permet de décrire l'évolution du coefficient d'absorption spécifique de la CDOM, $a^*_{\text{cdom}}(412)$ lors d'une production marine de MOD. Ces résultats obtenus en milieu contrôlé ont été transposables à la situation observée in situ dans la même zone d'étude. Par ailleurs, les informations fournies par $S_{320-412}$ se révèlent particulièrement complémentaires de celles fournies par la pente $S_{275-295}$ qui elle renseigne sur l'origine terrigène de la CDOM et permet de contraindre la variabilité de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ dans des conditions de dominance des apports terrigènes de MOD. La mise en évidence de cette complémentarité nous a permis de proposer une nouvelle formulation combinant ces deux informations afin d'améliorer l'évaluation des concentrations en DOC dans les eaux côtières en prenant en compte une contribution variable de ces deux sources potentielles (i.e. autochtone ou allochtone) de MOD. Toutefois, à l'heure actuelle l'usage de la méthode proposée semble restreint à des observations de terrain pour lesquelles les informations nécessaires sur l'absorption de la CDOM dans le domaine UV sont disponibles.

2. Perspectives

Ce travail de thèse a permis de proposer de nouvelles approches permettant de mieux contraindre la variabilité de l'absorption spécifique du CDOM et donc l'estimation du DOC. Nos résultats ont en particulier permis de démontrer le potentiel des relations établies pour des applications multi-sites et pour différentes conditions environnementales incluant des situations de prédominance des apports terrigènes ou celles d'une participation significative d'une production biologique de CDOM et DOC associée à un bloom phytoplanctonique. Les approches proposées ont été développées sur les données acquises sur nos trois sites ateliers et validées sur la base de données externes obtenues dans des sites aux caractéristiques hétérogènes. Le potentiel de ces approches nécessite cependant d'être encore confirmé sur un jeu de données plus large. En particulier, il s'agirait d'apprécier plus précisément la validité des pistes proposées pour prendre en compte la production marine de MOD sur d'autres sites afin de confirmer les résultats obtenus dans le cadre d'une efflorescence de *P.globosa*. L'étude de la participation des blooms phytoplanctoniques à la production de CDOM et de DOC nécessiterait également d'être évaluée sur une période de temps plus longue que celle de la présente étude (45 jours) notamment afin d'identifier précisément les processus menant à une production de CDOM optiquement actif dans le domaine visible qui n'ont pu être individualisés sur la période considérée ici. Enfin, la participation de certains processus comme en particulier le photobleaching sur les relations proposées nécessiterait également d'être spécifiquement investigué. Ici, l'impact d'un tel processus n'a pas été étudié de manière spécifique mais n'a été que globalement pris en compte étant inclus dans les relations générales proposées. Des études en milieu contrôlé spécifiques, menées de manière conjointe à des mesures *in situ* pourraient permettre d'identifier spécifiquement l'impact de ce processus.

Une autre perspective de ce travail consiste à exploiter les relations établies pour développer la description des contenus en DOC dans les eaux côtières afin de mieux comprendre la participation de ces écosystèmes dans le cycle du carbone océanique. Dans ce cadre, différentes échelles d'observation peuvent être envisagées.

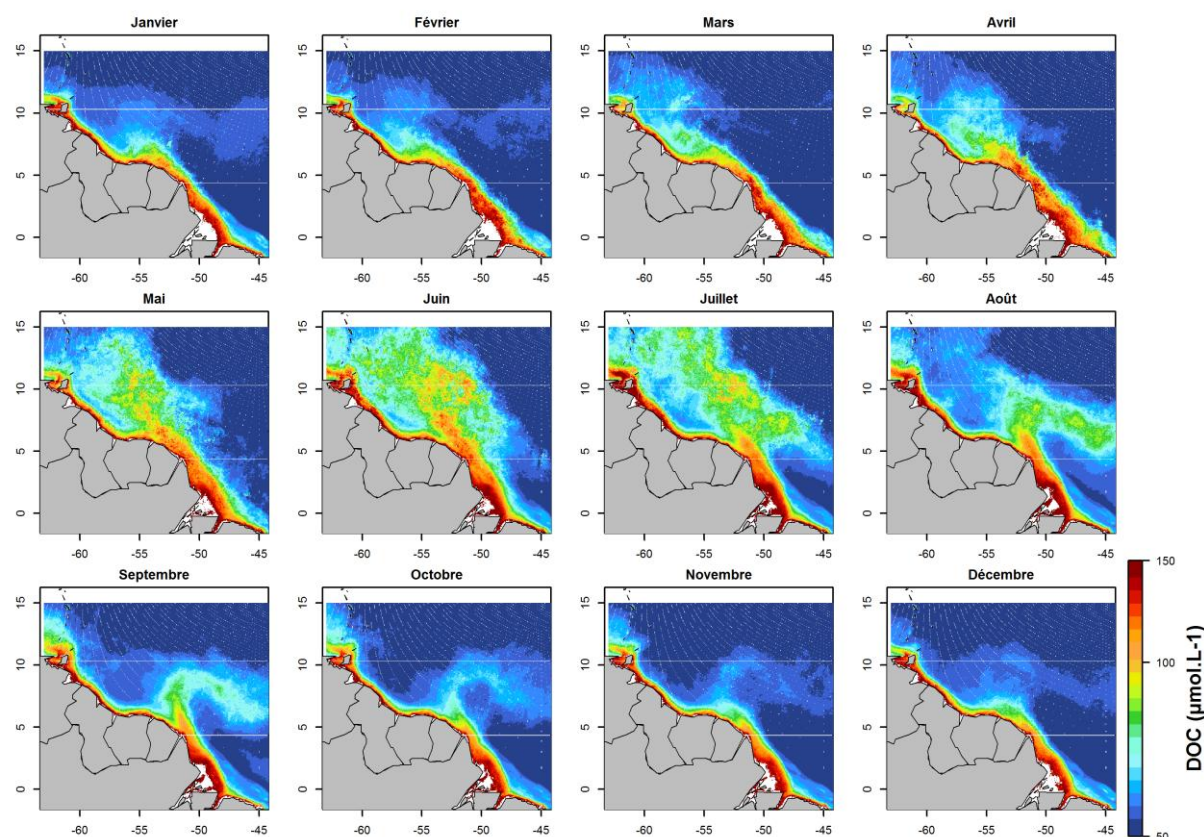


Figure 6.1. Cartographie des concentrations en DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) associée au panache amazonien obtenue à partir d'une climatologie mensuelle appliquée à l'archive MERIS (4km, 2002-2012). Les résultats ont été obtenus en appliquant la méthodologie de Vantrepotte et al. (2015) à des valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ dérivées des valeurs de K_d (Loisel et al., 2014).

Par exemple, l'application de l'algorithme documenté dans Loisel et al., (2014) qui permet d'estimer spécifiquement $a_{\text{cdom}}(412)$ sur de larges gammes de variation couplé à celui présenté dans Vantrepotte et al., (2015) aux archives couleur de l'eau disponibles (e.g. MODIS, MERIS, SeaWIFS) permettra d'obtenir des informations novatrices sur la dynamique du DOC (e.g. **Figure 6.1**) et son lien avec les forçages environnementaux. On obtiendra ainsi des informations à méso-échelle et sur de longues périodes de temps (données en continu depuis 1997) qui permettront d'étudier les variations saisonnières et interannuelles des contenus en DOC dans les eaux côtières d'intérêt. On note cependant que l'application de la méthodologie précédemment décrite pour des applications couleur de l'eau reste toutefois plus adaptée à un contexte de dominance des apports terrigène dans le milieu et tendra à sous-estimer les contenus en DOC dans des situations de contribution significative

d'une production biologique de MOD. Ceci représente une potentielle limitation dans l'utilisation de telles données couleur de l'eau. Les approches par classification optique récemment proposées (Vantrepotte et al., 2012, Mélin et Vantrepotte, 2015) permettront cependant d'identifier clairement ces différents cas de figures (i.e. présence ou non d'une contribution significative de la production biologique) et ainsi d'apprécier la validité des produits générés.

L'acquisition *in situ* et de manière continue de paramètres optiques de la CDOM, notamment d'absorption et de fluorescence montées sur différentes plateformes d'observation: capteurs submersibles, bouées, gliders, structures fixes), couplée aux approches proposées dans le cadre de ce travail de thèse pourrait également représenter un moyen d'évaluation rapide des concentrations en DOC dans le cadre de suivis de terrain. Des études complémentaires sont cependant nécessaires afin de déterminer la faisabilité d'un transfert des méthodes exposées dans les chapitres 4 et 5 à ce type de capteurs. L'acquisition à haute fréquence de ces paramètres permettra de mieux caractériser l'impact des processus influant sur la dynamique de la CDOM et du DOC dans les milieux côtiers étudiés (export depuis les fleuves, production autochtone, photo-dégradation...). L'emploi des relations identifiées associée à ces différentes plateformes potentielles permettra d'obtenir des informations nouvelles sur la distribution verticale du DOC qu'il est nécessaire d'appréhender et de caractériser afin d'affiner notre compréhension de la participation des zones côtières dans l'export de carbone (Fichot et Benner, 2014).

Dans le cadre de l'ANR GlobCoast, des flotteurs profileurs bio-optiques ont par exemple été déployés en 2013 dans le panache amazonien. Ils ont permis des mesures concomitantes de fluorescence de la CDOM, d'éclairement dans le visible et l'UV et aussi des paramètres hydro-biologiques. Les données acquises par ces instruments pourront servir à définir le potentiel emploi de la fluorescence de la CDOM (Xing et al., 2014) ou de l'exploitation des données d'éclairement (calcul du coefficient d'atténuation diffus, K_d et estimation de a_{cdom} via la méthode proposée dans Loisel et al., 2014) afin de dériver la distribution verticale du DOC dans cette région de haut intérêt écologique.

Cette étude a également souligné la nécessité d'obtenir des informations sur l'absorption dans le domaine UV afin de pouvoir améliorer l'évaluation des contenus en DOC lors d'événement de blooms phytoplanctoniques. Toutefois, il n'est pas possible à l'heure actuelle d'obtenir directement depuis la télédétection ou les capteurs *in situ* ce type d'information. De récents travaux, ont démontré la possibilité de déterminer l'absorption de la CDOM dans le domaine UV par le biais d'algorithmes faisant appel à des mesures réalisées dans le domaine visible (Fichot et al., 2008, Cao et al., 2014). Ces travaux montrent l'éventualité d'obtenir les informations nécessaires à l'évaluation de la participation de la biomasse phytoplanctonique au stock de DOC notamment en déterminant l'absorption de la CDOM dans l'UV (320 nm) à partir des valeurs de K_d (Fichot et al., 2008, Cao et al., 2014). Toutefois l'applicabilité et le niveau de sensibilité de telles méthodes pour permettre de décrire des variations de a_{cdom} liées à ce type d'événement n'a pas été évaluée et reste à démontrer.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aminot, A., & Kérouel, R. (2007). Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines. In Qu   (Eds). (pp.15-158). Ifremer Press, Brest.
- Arrigo, K.R. & Brown, C.W. (1996). Impact of chromophoric dissolved organic matter on UV inhibition of primary productivity in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 140, 207-216.
- Asmala, E., Stedmon, C.A., & Thomas, D.N. (2012). Linking CDOM spectral absorption to dissolved organic carbon concentrations and loadings in boreal estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 111, 107-117.
- Astroreca, R., Rousseau, V., & Lancelot, C. (2009). Coloured dissolved organic matter (CDOM) in Southern North Sea waters: Optical characterization and possible origin. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 633-640.
- Babin, M., Stramski, D., Ferrari, G., Claustre, H., Bricaud, A., Obolensky, G., & Hoepffner, N. (2003). Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, non-algal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical research*, 108, 3211.
- Balch, W.M., Eppley, R.W., Abbot, M.R., & Reid, F.M.H. (1989). Bias in satellite-derived pigment measurements due to coccolithophorids and dinoflagellates. *Journal of Plankton Research*, 11, 575-581.
- Balch, W.M., Drapeau, D.T., Bowler, B.C., Booth, E.S., Goes, J.I., Ashe, A., & Frye, J.M. (2004). A multi-year record of hydrographic and bio-optical properties in the Gulf of Maine: Spatial and temporal variability. *Progress in Oceanography*, 63, 57-98.
- Bates, N.R., & Hansell, D.A. (1999). A high resolution study of surface layer hydrographic and biogeochemical properties between Chesapeake Bay and Bermuda. *Marine Chemistry*, 67, 1-16.
- Bauer, J.E., Cai, W.J., Raymond, P.A., Bianchi, T.S., Hopkinson, C.S., & Regnier, P.A.G. (2013). The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, 504, 61-70.
- Bélanger, S., Babin, M., & Larouche, P. (2008). An empirical ocean color algorithm for estimating the contribution of chromophoric dissolved organic matter to total light absorption in optically complex waters. *Journal of Geophysical Research*, 113, C04027.
- Bianchi, T.S. (2007). Biogeochemistry of estuaries. Oxford University Press, New-York.

- Bishop, J.K.B., & Rossow, W.B. (1991). Spatial and temporal variability of global surface solar irradiance. *Journal of Geophysical Research*, 96, 16839-16858.
- Blair, N.E., & Aller, R.C. (2012). The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment. *Annual Review of Marine Science*, 4, 401-423.
- Blough, N.V., & Del Vecchio, R. (2002). Chromophoric DOM in the coastal environment. In Hansell, D.A., & Carlson, C.A. (Eds). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. (pp.509-540). Academic Press, San Diego.
- Bonato, S., Christaki, U., Lefebvre, A., Lizon, F., Thyssen, M., & Artigas, L.F. (2015). High spatial variability of phytoplankton assessed by flow cytometry, in a dynamic productive coastal area, in spring: The eastern English channel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 154, 214-223.
- Borges, V., Delille, B., & Frankignoulle, M. (2005). Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: diversity of ecosystems counts. *Geophysical Research Letters*, 30, 1558.
- Bracchini, L., Tognazzi, A., Datillo, A., Decembrini, F., Rossi, C., & Loiselle, S. (2010). Sensitivity analysis of CDOM spectral slope in artificial and natural samples : an application in the central eastern Mediterranean Basin. *Aquatic Science*, 72, 485-498.
- Brandstetter, A., Sletten, R.S., Mentler, A., & Wenzel, W. (2011). Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 159, 605-607.
- Breton, E., Brunet, C., Brylinski, J.M., & Sautour, B. (2000). Annual variations of algal biomass in the Eastern English Channel estimated by pigment signatures and microscopic counts. *Journal of phytoplankton Research*, 22, 1-18.
- Bricaud, A., Morel, A., & Prieur, L. (1981). Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography*, 26, 43-53.
- Brook, D.A., & Townsend, D.W. (1989). Variability of the coastal current and nutrient pathways in the eastern Gulf of Maine. *Journal of Marine Research*, 47, 303-321.
- Brunet, C., Brylinski, J.M., Bodineau, L., Thoumelin, G., Bentley, D., & Hilde, D. (1996). Phytoplankton dynamics during the spring bloom in the south-eastern English Channel. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 43, 469-483.
- Bryant, A.L. (1995). Effects of mesocosm dimension on the factors regulating heterotrophic bacterioplankton dynamics. Thesis, University of Maryland, USA.

- Brylinski, J.M, Brunet, C., Bentley, D., Thoumelin, G., & Hilde, D. (1996). Hydrography and phytoplankton biomass in eastern English Channel in spring 1992. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 43, 507-519.
- Bui, Y.T., Orange, D., Visser, S.M., Hoanh, C.T., Laissus, M., Poortinga, A., Tran, D.T., & Stroosnijder, L. (2013). Lumped surface and subsurface runoff for erosion modeling within a small hilly watershed in northern Vietnam. *Hydrological Processes*, 28, 2961-2974.
- Cao, F., Fichot, C.G., Hooker, S.B., & Miller, W.L. (2014). Improved algorithms for accurate retrieval of UV/visible diffuse attenuation coefficients in optically complex, inshore waters. *Remote Sensing of Environment*, 144, 11-27.
- Carder, K.L., Steward, R.G., Harvey, G.R., & Ortner, P.B. (1989). Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography*, 34, 68-81.
- Chen, C.T.A., & Borges, A.V. (2009). Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*, 56, 578-590.
- Chin, Y.P., Aiken, G.R., & O'Loughlin, E. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28, 1853-1858.
- Carder, K.L., Steward, R.G., Harvey, G.R., & Ortner, P.B. (1989). Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography*, 34, 68-81.
- Chen, R.F., Zhang, Y., Vlahos, P., & Rudnick, S.M. (2002). The fluorescence of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. *Deep-Sea Research II*, 49, 4439-4459.
- Chen, R.F., Bisset, P., Coble, P., Commy, R., Gardner, G.B., Moran, M.A., Wang, X., Wells, M.L., Whelan, P., & Zepp, R.G. (2004). Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Marine Chemistry*, 89, 257-272.
- Chen, Z., Hu, C., Commy, R.N., Muller-Karger, F., & Swarzenski, P. (2007). Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, 104, 98-109.
- Churchill, J.H., & Berger, T.J. (1998). Transport of Middle Atlantic Bight shelf water to the Gulf Stream near Cape Hatteras. *Journal of Geophysical Research*, 103, 30605-30621.

- Clark, M.R., Vinnichenko, V.I., Gordon, J.D.M., Beck-Bulat, G.Z., Kukarev, N.N., & Kakora, A.F. (2007). Large-scale distant-water trawl fisheries on seamounts. In Pitcher, T.J., Morato, T., Hart, P.J.B., Clark, M.R., Haggan, N., & Santos, R.S. (Eds). *Seamounts: Ecology, Fisheries, and Conservation*. Blackwell Fisheries and Aquatic Resources Series, vol 12. (pp.361-399). Blackwell Publishing, Oxford.
- Coble, P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 325-346.
- Coble, P.G., Del Castillo, C.E., & Avril, B. (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during 1995 Southwest Monsoon. *Deep-Sea Research II*, 45, 2195-2223.
- Coble, P.G., Hu, C., Gould, R.W., Chang, G., & Wood, A.M. (2004). Colored dissolved organic matter in the coastal ocean: an optical tool for coastal zone environmental assessment and management. *Oceanography*, 17, 50-59.
- Coble, P.G. (2007). Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. *Chemical Reviews*, 107, 402-418.
- Cruzado, A., & Velasquez, Z.R. (1990). Nutrients and phytoplankton in the Gulf of Lions. *Continental Shelf Research*, 10, 931-942.
- Curtin, T.B., & Legeckis, R.V. (1986). Physical observations in the plume region of the Amazon River during peak discharge: Surface variability. *Continental Shelf Research*, 6, 31-52.
- Deflandre, B., & Gagné, J.P. (2001). Estimation of dissolved organic carbon (DOC) in nanoliter samples using UV spectroscopy. *Water Research*, 35, 3057-3062.
- DeGrandpre, M.D., Vodacek, A., Nelson, R.K., Bruce, E.J., & Blough, N.V. (1996). Seasonal seawater optical properties of the US Middle Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research*, 101, 727-736.
- Dessier, A., & Donguy, J.R. (1994). The sea-surface salinity in the tropical Atlantic between 10°S and 30°N – seasonal and interannual variations (1977-1989). *Deep-Sea Research I*, 41, 81-100
- Del Castillo, C.E., coble, P.G., Morell, J.M., López, J.M., & Corredor, J.E. (1999). Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 66, 35-51.
- Del Castillo, C.E., & Miller, R.L. (2008). On the use of ocean remote sensing to measure the transport of dissolved organic carbon by the Mississippi River Plume. *Remote Sensing of Environment*, 112, 836-844.

- Del Vecchio, R., & Blough, N.V. (2004). Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight. *Marine Chemistry*, 89, 169-187.
- Dong, Q., Shang, S., Lee, Z.P. (2013). An algorithm to retrieve absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from ocean color. *Remote Sensing of Environment*, 128, 259-267.
- Downing, B.D., Bergamaschi, B.A., Evans, D.G., & Boss, E. (2008). Assessing contribution of DOC from sediment to a drinking-reservoir using optical profiling. *Lake and Reservoir Management*, 24, 381-391.
- Downing, B.D., Boss, E., Bergamaschi, B.A, Fleck, J.A., Lionberger, M.A., Ganju, N.K., Shaelhamer, D., & Fujii, R. (2009). Quantifying fluxes and characterizing compositional changes of dissolved organic matter in aquatic systems in situ using combined acoustic and optical measurements. *Limnology and Oceanography Methods*, 7, 119-131.
- Drinkwater, K.F., & Gilbert, D. (2004). Hydrographic variability in the waters of the Gulf of St.Lawrence, the Scotian Shelf and the Eastern Gulf of Maine (NAFO Subarea 4) During 1991-2000. *Journal of Northwest Atlantic Fishery Science*, 34, 83-99.
- D'sa, E.J, Miller, R.L., & Del Castillo, C. (2006). Bio-optical properties and ocean color algorithms for coastal waters influenced by the Mississippi River during a cold front. *Applied Optics*, 45, 7410-7428.
- D'sa, E.J. (2008). Colored dissolved organic matter in coastal waters influenced by the Atchefalaya River, USA: effects of an algal bloom. *Journal of Applied Remote Sensing*, 2, 023502.
- Dubelaar, G.B.J., Geeders, P.J.F., & Jonker, R.R. (2004). High frequency monitoring reveals phytoplankton dynamics. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 946-952.
- Duong, T.T., Quynh Le, T.P., Dao, T.S., Pflugmacher, S., Rochelle-Newall, E., Hoang, T.K., Vu, T.N., Ho, C.T., & Dang, D.K. (2012). Seasonal variation and microcystins in the Nui Coc Reservoir, North Vietnam. *Journal of Applied Phycology*, 25, 1065-1075.
- Durrieu de Madron, X., Denis, L., Diaz, F., Garcia, N., Guieu, Grenz, C., Loyè-Pilot, M.D., Ludwig, W., Moutin, T., Raimbault, P., & Ridame, C. (2003). Nutrients and carbon budgets for the Gulf of Lion during the Moogli cruises. *Oceanologica Acta*, 26, 421-433.
- Eastham, J., Mpelasoka, F., Mainuddin, M., Ticehurst, C., Dyce, P., Hodgson, G., Ali, R., & Kirby, M. (2008). Mekong River basin water resources assessment: Impact of climate change. CSIRO: Water for a Healthy Country National Research Flagship.

- Ferrari, G.M., Dowell, M.D., Grossi, S., & Targa, C. (1996). Relationship between the optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea region. *Marine Chemistry*, 55, 299-316.
- Ferrari, G.M. (2000). The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of lions). *Marine Chemistry*, 70, 339-357.
- Fichot, C.G., Sathyendrahath, S., & Miller, W.L. (2008). SeaUV and SeaUVc: Algorithms for the retrieval of diffuse attenuation coefficients (UV/visible domain) from ocean color. *Remote Sensing of Environment*, 112, 1584-1602.
- Fichot, C.G., & Benner, R. (2011). A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters*, 38, L03610.
- Fichot, C.G., & Benner, R. (2012). The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography*, 57, 1453-1466.
- Fichot, C.G., & Benner, R. (2014). The fate of terrigenous dissolved organic carbon in a river-influenced ocean margin. *Global Biogeochemical Cycles*, 28, doi:10.1002/2013GB004670.
- Froidefond, J.M., Gardel, L., Guiral, D., Parra, M., & TERNON, J.F. (2002). Spectral remote sensing reflectances of coastal waters in French Guiana under the Amazon influence. *Remote Sensing of Environment*, 80, 225-232.
- Froidefond, J.M., Lahet, F., Hu, C., Doxaran, D., Guiral, D., Prost, M.T., & TERNON, J.F. (2004). Mudflats and mud suspension observed from satellite data in French Guiana. *Marine Geology*, 208, 153-168.
- Gardel, A., & Gratiot, N. (2005). A satellite image-based method for estimating rates of mud migration, French Guiana, South America. *Journal of Coastal Research*, 21, 720-728.
- Gao, H., & Zepp, R.G. (1998). Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the Southeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 32, 2940-2946.
- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M., & Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29, 405-434.

- Granskog, M.A., Stedmon, C.A., Dodd, P.A., Amon, R.M.W., Pavlov, A.K., De Steur, L., & Hansen, E. (2012). Characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Arctic outflow in the Fram Strait: Assessing the changes and fate of terrigenous CDOM in the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 117, C12021.
- Green, S., & Blough, N.V., (1994). Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 39, 1903-1916.
- Goyens, C., Jamet, C., & Schroeder, T. (2013). Evaluation of four atmospheric correction algorithm for MODIS-Aqua image over contrasted coastal waters. *Remote Sensing of Environment*, 131, 63-75.
- Guéguen, C., Guo, L., & Tanaka, N. (2005). Distribution and characteristics of colored dissolved organic matter in the Western Arctic Ocean. *Continental Shelf Research*, 25, 1195-1207.
- Guo, W., Yang, L., Hong, H., Stedmon, C.A., Wang, F., Xu, J., & Xie, Y. (2011). Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factors analysis. *Marine Chemistry*, 124, 125-133.
- Häder, D.P. (2003). Effects of solar ultraviolet radiation on aquatic primary producers. In Nalwa, H.S. (Eds). *Handbook of photochemistry and photobiology*. (pp.329-352). American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California.
- Hedges, J.I. (1992). Global biogeochemical cycles: Progress and problems. *Marine Chemistry*, 39, 67-93.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., & Benner, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean?. *Organic Geochemistry*, 27, 195-212.
- Hedges, J.I. (2002). Why dissolved organic matter. In D.A. Hansell & C.A. Carlson (Eds). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. (pp.1-33). Academic Press, San Diego, Calif.
- Hellebust, J.A. (1967). Excretion of organic compounds by cultured and natural populations of marine phytoplankton. *American Association for the Advancement of Science*, 83, 361-366.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicator of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53, 955-969.

- Hitchcock, G.L., Chen, R.F., Gardner, G.B., & Wiserman, W.J. (2004). Mississippi River plume dynamics affecting CDOM distributions. *Marine Chemistry*, 89-103-125.
- Hoges, F.E., & Lyon, P.E., New tool for the study of oceanic eddies: Satellite derived inherent optical properties. *Remote Sensing of Environment*, 95, 444-452.
- Houliez, E., Lizon, F., Lefebvre, S., Artigas, L.F., & Schmitt, F.G. (2014). Phytoplankton photosynthetic activity dynamics in a temperate macrotidal ecosystem (the Strait of Dover, eastern English Channel): Time scales variability and environmental control. *Journal of Marine Systems*, in press.
- Jahnke, R.A. (2008). Maybe it's not just about air-water gas exchange. *Oceanography*, 21, 42-43.
- Kalle, K. (1937). Meereskundliche chemische Untersuchungen mit Hilfe des Zeisschen Pulfrisch Photometers. *Ann. Hydrogr, Berlin*, 65, 276-282.
- Kalle, K. (1949). Fluoreszenz und Gelbstoff im Bottnischen und Finnischen Meerbusen. *Ocean Dynamics*, 2, 117-124.
- Kieber, D.J., & Mopper, K. (1987). Photochemical formation of glyoxylic and pyruvic acids in seawater. *Marine Chemistry*, 21, 135-149.
- Kieber, R.J., Zhou, X., & Mopper, K. (1990). Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea. *Limnology and Oceanography*, 35, 1503-1515.
- Kowalczyk, P., Zablocka, M., Sagan, S., & Kulinski, K. (2010). Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea. *Oceanologia*, 52, 431-471
- Laane, R.W.P.M. (1982). Chemical characteristics of the organic matter in the waterphase of the Ems-Dollat estuary. *Netherlands Journal of Sea Research*, 15, 88-89.
- Lampert, W. (1978). Release of dissolved organic carbon by grazing zooplankton. *Limnology and Oceanography*, 23, 831-834.
- Laruelle, G.G., Dürr, H.H., Slomp, C.P., & Borges, A.V. (2010). Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters*, 37, L15607.
- Lebo, M.E., & Sharp, J.H. (1993). Distribution of phosphorus along the Delaware Bay, an urbanized coastal plain estuary. *Estuaries*, 16, 290-301.

- Loisel, H., Mériaux, X., Poteau, A., Artigas, L.F., Lubac, B., Gardel, A., Caillaud, J., & Lesourd, S. (2009). Analyze of the inherent optical properties of French Guiana coastal waters for remote sensing implications. *Journal of Coastal Research*, 56, 1532-1536.
- Loisel, H., Vantrepotte, V., Desailly, D., & Mériaux, X. (2014). Assessment of the colored dissolved organic matter in coastal waters from ocean color remote sensing. *Optic Express*, 22, 13109-13124.
- Lopez, R., Del Castillo, C.R., Miller, R.L., Salisbury, J., & Wisser, D. (2012). Examining organic transport by the Orinoco River using SeaWiFS imagery. *Journal of Geophysical Research*, 117, G03022.
- Lorezen, C.J. (1966). A method for the continuous measurement of *in vivo* chlorophyll concentration. *Deep-Sea Research*, 13, 223-227.
- Lubac, B., & Loisel, H. (2007). Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the eastern English Channel and southern North Sea. *Remote Sensing of Environment*, 110, 45-58.
- Ludwig, W., Probst, J.L., & Kempe, S. (1996). Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 23-41.
- Luu, T.N.M., Garnier, J., Billen, G., Orange, D., Némery, J., Le, T.P.Q., Tran, H.T., & Le, L.A. (2010). Hydrological regime and water budget of the Red River Delta (Northern Vietnam). *Journal of Asian Earth Science*, 37, 219-228.
- Mannino, A., Russ, M.E., & Hooker, S.B. (2008). Algorithm development and validation for satellite-derived distribution of DOC and CDOM in the U.S Middle Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research*, 113, 07051.
- Mannino, A., Novak, M.G., Hooker, S.B., Hyde, K., & Aurin, D. (2014). Algorithm development and validation of CDOM properties for estuarine and continental shelf waters along the northeastern U.S. coast. *Remote Sensing of Environment*, 152, 576-602.
- Meade, R.H. (1985). Suspended sediments in the Amazon River and its tributaries in Brazil during 1982-84. *US Geological Survey Open-File Report*, 85-792.
- Mari, X., Rochelle-Newall, E., Torréton, J.P., Pringault, O., & Jouon, A. (2007). Water residence time: A regulatory factor for the DOM to POM transfer efficiency. *Limnology and Oceanography*, 52, 808-819.
- Marie, D., Partensky, F., Jacquet, S., & Vaultot, D. (1997). Enumeration and cell cycle analysis of natural populations of marine phytoplankton by flow cytometry using the nucleic acid stain SYBR GreenI. *Applied Environmental Microbiology*, 63, 186-193.

- Matsuoka, A., Bricaud, A., Benner, R., Para, J., Sempéré, R., Prieur, L., Bélanger, S., & Babin, M. (2012). Tracing the transport of colored dissolved organic matter in water masses of the southern Beaufort Sea: relationship with hydrographic characteristics. *Biogeosciences*, 9, 925-940.
- Matsuoka, A., Hooker, S.B., Bricaud, A., Gentili, B., & Babin, M. (2013). Estimating absorption coefficients of colored dissolved organic matter (CDOM) using a semi-analytical algorithm for southern Beaufort Sea waters: application to deriving concentrations of dissolved organic carbon from space. *Biogeosciences*, 10, 917-927.
- Mayer, L.M. (1999). Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 207-215.
- Mélin, F., & Vantrepotte, V. (2015). How optically diverse is the coastal ocean?. *Remote Sensing of Environment*, 160, 235-251.
- Miller, W.L., & Moran, M.A. (1997). Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography*, 42, 1317-1324.
- Miller, W.L., & Zepp, R.G. (1995). Photochemical production of dissolved organic carbon from terrestrial organic matter: significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 22, 417-420.
- Mitchell, B.G., Kahru, M., Wieland, J., & Stramska, M. (2003). Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples. In J.L. Mueller, G.D. Fargion, & C.R. McClain (Eds.). *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation*. (pp. 39-64). NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt.
- Mobley, C. (1994). *Light and water: radiative transfer in natural waters*. (592pp). Elsevier, San Diego.
- Mopper, Mopper, K., & Kieber, D.J. (2000). Photochemistry and cycling of carbon, sulphur, nitrogen and phosphorus. In Hansell, D.A., & Carlson, C.A. (Eds.). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. (pp.455-507). Academic Press, San Diego.
- Moran, M.A., Sheldon, W.M., & Zepp, R.G. (2000). Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 45, 1254-1264.
- Mueller, J.L., Fargion, G.S., McClain, C.R., Pegau, S., Zaneveld, R.V., Mitchell, B.G., Kahru, M., Wieland, J., & Stramska, M. (2003). Inherent optical properties: Instruments, characterization, field measurements and data analysis protocol. In

- Mueller, J.L., Fargion, G.S., & McClain, C.R. (Eds). Ocean optics protocols for Satellite Ocean color sensor validation, revision 4, volume IV. (pp. 1-74). NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt.
- Mykelstad, S.M. (1977). Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. II. Influence of the N/P ratio in the growth medium on the assimilation ratio, growth rate, and production of cellular and extracellular carbohydrate by *Chaetocerosaffinis* var. *willei* (Gran) Hustedt and *Skeletonemacostatum* (Grev) Cleve. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 29, 161-179.
- Myklestad, S.M. (2000). Dissolved organic carbon from phytoplankton. In P. Wangersky (Eds). The handbook of environmental chemistry. (pp.111-148). Springer.
- Nagata, T. (2000). Production mechanisms of dissolved organic matter. In D.L. Kirchman(Eds). Microbial ecology of the oceans. (pp.121-152). John Willey.
- Nelson, N.B., Siegel, D.A., &Michaels, A.F. (1998). Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research I*. 45, 931-957.
- Norrman, B., & Zweifel, U.L. (1995). Production and utilization of dissolved organic carbon during an experimental diatom bloom. *Limnology and Oceanography*, 40, 898-907.
- Obernosterer, I., & Benner, R. (2004). Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 49, 117-124.
- Opsahl, S.O., & Benner, R. (1997). Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 386, 480-482.
- Ortega-Retuerta, E., Frazer, T.K., Duarte, C.M., Ruiz-Halpern, S., Sacher-Tovar, A., Arrieta, J.M., & Reche, I. (2009). Biodegradation of chromophoric dissolved organic matter by bacteria and krill in the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, 56, 1941-1950.
- Osburn, C.L., Morris, D.P., Thorn, K.A., & Moeller, R.E. (2001). Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry*, 54, 251-278.
- Osburn, C.L., & Stedmon, C.A. (2011). Linking the chemical and optical properties of dissolved organic matter in the Baltic-North Sea transition zone to differentiate three allochthonous inputs. *Marine Chemistry*, 126, 281-294.
- Pan, X., Mannino, A., Russ, M.E., & Hooker, S.B. (2008). Remote sensing of the absorption coefficients and chlorophyll *a* concentration in the United States

- southern Middle Atlantic Bight from SeaWiFS and MODIS-Aqua. *Journal of Geophysical Research*, 113, C11022.
- Para, J., Coble, P.G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., & Sempéré, R. (2010). Fluorescence and absorption of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences*, 7, 4083-4103.
- Para, J. (2011). Etude de la matière organique dissoute chromophorique et du rayonnement solaire (UV-visible) dans les eaux de surface côtières Méditerranéennes et Arctiques. Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II.
- Pegau, W.S., Gray, D., & Zaneveld, J.R.V. (1997). Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: dependence on temperature and salinity. *Applied Optics*, 36, 6035-6046.
- Petijean, P., Henin, O., & Gruau, G. (2004). Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires. Editions de Géosciences, Rennes.
- Peperzak, L., Colijn, F., Vrieling, E.G., Gieskes, W.W.C., & Peeters, J.C.H. (2000). Observations of flagellates in colonies of *Phaeocystis globosa* (Prymnesiophyceae) : a hypothesis for their position in the life cycle. *Journal of Plankton Research*, 22, 2181-2203.
- Ramp, S.R., Schlitz, R.J., & Wright, W.R. (1985). The deep flow through the Northeast Channel, Gulf of Maine. *Journal of Physical Oceanography*, 15, 1790-1808.
- Reche, I., Pulido-Villena, E., Conde-Porcuna, J.M., & Carillo, P. (2001). Photoreactivity of dissolved organic matter from high-mountain lakes of Sierra Nevada, Spain. *Arctic Antarctic and Alpine Research*, 33, 426-434.
- Rochelle-Newall, E.J., Fisher, T.R., Fan, C., & Gilbert, P.M. (1999). Dynamics of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in experimental mesocosms. *International Journal of Remote Sensing*, 20, 627-641.
- Rochelle-Newall, E.J., & Fisher, T.R. (2002)a. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton. *Marine Chemistry*, 77, 7-21.
- Rochelle-Newall, E.J., & Fisher, T.R. (2002)b. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay . *Marine Chemistry*, 77, 23-41.
- Rochelle-Newall, E.J., Hulot, F.D., Janeau, J.L., & Merroune, A. (2014). CDOM fluorescence as a proxy of DOC concentration in natural waters: a comparison of

- four contrasting tropical systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 589-596.
- Romera-Castillo, C., Sarmiento, H., Álvarez-Salgado, X.A., Gasol, J.M., & Marassé, C. (2010). Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 55, 446-454.
- Rousseau, V., Vaulot, D., Casotti, R., Cariou, V., Lenz, J., Gunkel, J., & Baumann, M. (1994). The life cycle of *Phaeocystis* (Prymnesiophyceae): evidence and hypotheses. *Journal of Marine Systems*, 5, 23-39.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tibbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.H., Kozyr, A.K., Ono, T., & Rios, A.F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 305, 367-371.
- Salomon, J.C., & Breton, M. (1991). Courants résiduels de marée dans la Manche. *Oceanologica Acta*, 11, 47-53.
- Saraceno, J.F., Pellerin, B.A., Downing, B.D., Boss, E., Bachand, P.A.M, & Bergamaschi, B.A. (2009). High-frequency in situ optical measurements during a storm event: Assessing relationships between dissolved organic matter, sediments concentrations, and hydrologic processes. *Journal of Geophysical Research*, 114, G00F09.
- Schubel, J.R., & Pritchard, D.W. (1986). Response of upper Chesapeake Bay to variations in discharge of the Susuehanna River. *Estuaries*, 9, 236-249.
- Sharp, J.H. (1977). Excretion of organic matter by marine phytoplankton: Do healthy cells do it?. *Limnology and Oceanography*, 22, 381-399.
- Shiffarin, K.S. (1988). Physical optics of ocean waters. American Society of Physics, New-York.
- Siegel, D.A., Maritorena, S., Nelson, N.B., Hansell, D.A., & Lorenzini-Kayser, M. (2002). Global ocean distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials. *Journal of Geophysical Research*, 107, 3228.
- Siegel, D.A., Buesseler, K.O., Doney, S.C., Sailley, S.F., Behernfeld, M.J., & Boyd, P.W. (2014). Global assessment of ocean carbon export by combining satellite observations and food-web models. *Global Biogeochemical Cycles*, 28, 181-196.
- Simis, S.G.H., Tijdens, M., Hoogveld, H.L., & Gons, H.J. (2005). Optical changes associated with cyanobacterial bloom termination by viral lysis. *Journal of Plankton Research*, 27, 937-949.

- Spencer, R.G.M., Hermes, P.J., Ruf, R., Baker, A., Dyda, R.Y., Stubbins, A., & Six, J. (2010). Temporal controls of dissolved organic matter and lignin biogeochemistry in a pristine tropical river, Democratic Republic of Congo. *Journal of Geophysical Research*, 115, G03013.
- Spencer, R.G.M., Butler, K.D., & Aiken, G.R. (2012). Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA. *Journal of Geophysical Research*, 117, G03001.
- Stedmon, C.A., & Markager, S. (2005). Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnology and Oceanography*, 50, 1415-1426.
- Steinberg, D.K., Carlson, C.A., Bates, N.R., Goldthwait, S.A., Madin, L.P., & Michaels, A.F. (2000). Zooplankton vertical migration and the active transport of dissolved organic and inorganic carbon in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research I*, 47, 137-158.
- Steinberg, D.K., Nelson, N.B., Carlson, C.A., & Prusak, A.C. (2004). Production of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) by zooplankton and the colonial cyanobacterium *Trichodesmium spp.* *Marine Ecology Progress Series*, 267, 45-56.
- Swan, C.M., Nelson, N.B., Siegel, D.A., & Fields, E.A. (2013). A model for remote sensing of ultraviolet absorption by chromophoric dissolved organic matter based on the global distribution of spectral slope. *Remote Sensing of Environment*, 136, 227-285.
- Tanabe, S., Hori, K., Saito, Y., Haruyama, S., Doanh, L.Q., Sato, Y., & Hiraide, S. (2003). Sedimentary facies and radiocarbon dates of the Nam Dinh-1 core from the Song Hong (Red River) delta, Vietnam. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21, 503-513.
- Tedetti, M., & Sempéré, R. (2006). Penetration of UV radiation in marine environment: a review. *Photochemistry and Photobiology*, 82, 389-397.
- Vantrepotte, V., Brunet, C., Mériaux, X., Lécuyer, E., Vellucci, V., & Santer, R. (2007). Bio-optical properties of coastal waters in the Eastern English Channel. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 72, 201-212.
- Vantrepotte, V., Gensac, E., Loisel, H., Gardel, A., Desailly, D., & Mériaux, X. Satellite assessment of the coupling between in water suspended particulate matter and mud banks dynamics over the French Guiana coastal domain. *Journal of South America Earth Science*, 44, 25-34.
- Vantrepotte, V., Danhiez, F.P., Loisel, H., Ouillon, S., Mériaux, X., Cauvin, A., & Dessailly, D. (2015). CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation. *Optic Express*, 23 (1), 33-54.

- Verity, P.G., Wassmann, P., Frischer, M.E., Howard-Jones, M.H., & Allen, A.E. (2002). Grazing of phytoplankton by microzooplankton in the Barents Sea during early summer. *Journal of Marine Systems*, 38, 109-123.
- Vernet, M., & Whitehead, K. (1996). Release of ultraviolet absorbing compounds by the red tide dinoflagellate *Lindulodinium polyderum*. *Marine Biology*, 127, 35-44.
- Vodacek, A., Swift, R.N., & Peltzer, E.T. (1995). The use of in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters. *Limnology and Oceanography*, 40, 411-415.
- Vodacek, A., Blough, N.V., DeGrandpre, M.D., Peltzer, E.T., & Nelson, R.K. (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography*, 42, 674-686.
- Weisshaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., & Moper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 37, 3740-4708.
- Xie, H., Aubry, C., Bélanger, S., & Song, G. (2012). The dynamics of absorption coefficients of CDOM and particles in the St. Lawrence estuarine system: biogeochemical and physical implications. *Marine Chemistry*, 128, 44-56.
- Xing, X., Claustre, H., Wang, H., Poteau, A., & D'Ortenzio, F. (2014). Seasonal dynamics in colored dissolved organic matter in the Mediterranean Sea: Patterns and drivers. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 83, 93-101.
- Yamashita, Y., & Tanoue, E. (2003). In situ production of chromophoric dissolved organic matter in coastal environments. *Geophysical Research Letters*, 31, L14302.
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., & Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53, 1900-1908.
- Yang, L., Hong, H., Chen, C.T.A., Guo, W., & Huang, T.H (2013). Chromophoric dissolved organic matter in the estuaries of populated and mountainous Taiwan. *Marine Chemistry*, 157, 12-23.
- Yentsch, C.S., & Menzel, D.W. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep-Sea Research*, 10, 221-231.

- Yoro, S.C., Panagiotopoulos, C., & Sempéré, R. (1999). Dissolved organic carbon contamination induced by filters and storage bottles. *Water research*, 33, 1956-1959.
- Zhang, Y., Van Dijk, M.A., Liu, M., Zhu, G., & Qin, B. (2009). The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: Field and experimental evidence. *Water Research*, 43, 4685-4697.
- Ziegler, S., & Benner, R. (2000). Effects of solar radiations on dissolved organic matter cycling in a subtropical seagrass meadow. *Limnology and Oceanography*, 45, 257-266.
- Zlotnik, I., & Dubinsky, Z. (1989). The effect of light and temperature on DOC excretion by phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 34, 831-839.

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1. Distribution schématique des matériaux particulaire et dissous en milieu océanique (source : Antonio Mannino, Rising Tides, www.nasa.gov).

Figure 1.2. Cycle global du carbone, les réservoirs sont présente en GtC et les flux en GtC.an-1, les naturelles sont représentées en noir et les anthropogéniques en rouge (IPCC, 2007).

Figure 1.3. Processus sources, puits et de transformation du DOC dans les eaux côtières. WSOC, carbone organique hydrosoluble; VOC, carbone organique volatile (Bianchi, 2007).

Figure 1.4. Schématisation des voies de dégradation du DOC terrigène (tDOC), cas concret des côtes de la Louisiane. Dans la couche de surface la minéralisation de ce tDOC est opérée en synergie par l'effet des radiations solaires et de l'activité bactérienne. Les processus photochimiques sont significatif dans la couche de mélange ou 80 à 90 % des rayonnements photo-chimiquement actifs ($\lambda = 290-490$ nm) sont atténués. Sous la couche de mélange, la minéralisation est uniquement opérée par la dégradation bactérienne. (Fichot et Benner, 2014).

Figure 1.5. Schématisation des effets directs et indirects de la CDOM sur les écosystèmes (Source: C. Heil, Scholar commons, University of South Florida).

Figure 1.6. Structures théoriques des acides fulviques (a) (d'après Buffle, 1988) et des acides humiques (b) (d'après Stevenson, 1982).

Figure 1.7. Schématisation des différents processus sources et puits agissent sur la CDOM marine (Coble, 2007).

Figure 1.8. Diagrammes de mélange potentiellement observés en milieu estuarien. Lorsqu'il est linéaire cil est appelé conservatif, sinon il est

non conservatif, traduisant une participation de processus sources et puis au cours du mélange des masses d'eau.

Figure 1.9. Spectres d'absorption de la CDOM observés dans les eaux océaniques de la Manche (courbe bleue) et dans les eaux côtière de Guyane française (courbe noire).

Figure 1.10. Schéma conceptuel illustrant la relation existant entre $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et le poids moléculaire (MW, kDa) de la CDOM. Le mélange et la photo-dégradation sont les deux processus contrôlant la distribution du poids moléculaire dans les eaux de surface. Cette évolution du poids moléculaire au cours du mélange et de la dégradation explique l'augmentation de $S_{275-295}$ vers les eaux du large. (Fichot et Benner, 2012)

Figure 1.11. Exemple de relation entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et la salinité observée dans les eaux côtières sous forte influence fluviale (Fichot et Benner, 2012).

Figure 1.12. Représentation de matrices d'excitation-émission (EEM) de trois échantillons ayant une histoire de vie lumineuse différente. Avec en (a) de la CDOM fraîchement issue de l'export par les fleuves, en (b) de la CDOM partiellement dégradée et en (c) de la CDOM fortement dégradée. (Source Paula.G Coble, Charlotte Harbor National Estuary Program – Technical document 07-3).

Figure 1.13. Relation observée entre la fluorescence (St.F.U) de la CDOM excitée à 355 nm et le coefficient d'absorption de la CDOM à 355 nm ($a_{\text{cdom}}(355)$, m^{-1}) (Ferrari, 2000).

Figure 1.14. Cartographie de la distribution du coefficient d'absorption de la CDOM à 412 nm ($a_{\text{cdom}}(412)$, m^{-1}) dans la Baie de Chesapeake. (Mannino et al., 2014).

Figure 1.15. Relation observée entre le coefficient d'absorption de la CDOM à 355 nm ($a_{\text{cdom}}(355)$, m^{-1}) et la concentration en DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les eaux côtière des USA de l'Atlantique médian en été (cercles) et en automne-printemps-hiver (carrés) (Mannino et al., 2008).

Figure 1.16. Relation entre $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(355)$ obtenue dans le Golfe du Mexique par Fichot et Benner (2011).

Figure 1.17. Concentrations en carbone organique dissous calculées en utilisant la relation entre $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(355)$ (Fichot et Benner, 2011).

Chapitre2

Figure 2.1. Localisation des différents sites d'échantillonnage, en noir les échantillonnages réalisés dans le cadre de cette étude et en rouge les échantillonnages externes dont les données ont également été exploitées.

Figure 2.2. Situation géographiques des cinq stations de prélèvement (S1, S2, S3, S4, S5) le long de la radiale côte-large du programme « DYPHYRAD ».

Figure 2.3. Acquisitions de données réalisées au niveau des cinq stations de la radiale DYPHYRAD (S1, S2, S3, S4, S5) dans les eaux côtières de la Manche au cours de la période 2012-2014.

Figure 2.4. Localisation des échantillonnages réalisés dans les eaux côtières de la Guyane française au cours des missions d'octobre 2010 (en bleu) et de juin 2012 (en rouge).

Figure 2.5. Situation géographiques des sept stations de prélèvement le long de la radiale côte-large réalisé mensuellement dans les eaux côtières de Guyane française durant la période 2014 et 2015.

Figure 2.6. Carte des échantillonnages réalisés au Nord et au Sud du Vietnam au cours des missions VITEL de 2011 (en bleu), 2013 (en rouge) et 2014 (en orange).

Figure 2.7. Localisation des échantillonnages réalisés au cours des différentes missions réalisées entre 2005 (vert), 2006 (bleu) et 2007(rouge) le long de la côte Est américaine.

Figure 2.8. Localisation des trois stations de prélèvement de la Baie de Marseille et du Delta du Rhône ayant fait l'objet d'échantillonnages réguliers entre décembre 2007 et avril 2009.

Figure 2.9. Localisation de la bouée bio-optique SUNMEX déployée dans la Baie de Marseille et du point de prélèvement des échantillons (www.mio.univ-amu.fr/sunmex).

Figure 2.10. Carte des échantillonnages réalisés en Nouvelle-Calédonie entre le 22 et le 29 novembre 2004 (Mari et al., 2007). Ces échantillonnages se sont déroulés selon deux gradients côte-large à partir de la Baie de Sainte-Marie (Est) et de la Baie de La Grande Rade (Ouest).

Figure 2.11. Photographie des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'incubation de l'eau de mer. A gauche, le dispositif est équipé de deux tubes de lumière froide permettant de fournir un éclairage de $200 \mu\text{E.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le dispositif de droite n'en étant pas équipé afin de maintenir les aquariums au noir.

Figure 2.12. Schéma du protocole de préparation du matériel dédié à l'étude de la MOD.

Figure 2.13. Photographie de l'analyseur de carbone organique total de type Shimadzu TOC-Vcsh.

Figure 2.14. Schéma du circuit NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) du Shimadzu TOC-Vcsh et des différents éléments qui le compose.

Figure 2.15. Schéma conceptuel du protocole expérimental employé pour évaluer la méthodologie à employer pour préserver au mieux les échantillons destinés à la détermination de la concentration en DOC. Trois conditions de maintien ont été testées, à température ambiante, en réfrigérant (4°C) ou en congelant (-25°C) les échantillons. Pour la conservation à température ambiante et au réfrigérateur, l'ajout d'acide chlorhydrique à hauteur de 0.1 % de l'échantillon a également été testé. Le nombre d'échantillons préparé ou analysé est reporté entre parenthèse.

Figure 2.16. Evolution de la différence absolue (%) entre les concentrations en DOC observées dans les échantillons placés dans les différentes conditions (R = Réfrigéré, T = Température ambiante, C = Congelé, NA = Non acidifié, A = acidifié).

Figure 2.17. Exemple d'un spectre d'absorption de la CDOM obtenu par spectrophotométrie entre 250 et 800 nm.

Chapitre 3

Figure 3.1. Evolution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Manche (a) de la salinité et de (b) la concentration en chlorophylle a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour la période allant de février 2012 à juillet 2014.

Figure 3.2. Débits instantanés du Wimereux (a) et de la Slack (b) enregistrés de janvier 2012 à juillet 2014. Source : DREAL-Nord-Pas-de-Calais.

Figure 3.3. Evolution spatio-temporelle (a) de $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) et (b) de [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les eaux côtières de la Manche orientale pour la période de février 2012 à juillet 2014.

Figure 3.4. Distribution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Manche de (a) $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et (b) de $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) pour la période allant de février 2012 à juillet 2014.

Figure 3.5. Relations observées dans les eaux côtières de la Manche durant la période automne/hiver (cercles noirs) et la période printemps/été (cercles bleus) entre le débit cumulés du Wimereux et de la Slack et (a) $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}), (b) [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), (c) $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et (d) $S_{350-500}$ (nm^{-1}).

Figure 3.6. Relations observées entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) (a), [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), (b), $S_{275-295}$ (nm^{-1}) (c) et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$)(d) durant la période automne/hiver des années 2012 (cercles noirs), 2013 (cercles bleus) et 2014 (cercles rouges). La figure montre également les relations observées entre la salinité et ces paramètres pour la période printemps/été des années 2012 (triangles noirs), 2013 (triangles bleus) et 2014 (triangles rouges).

Figure 3.7. Relations observées entre (a) $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] au cours de la saison automne/hiver 2012, 2013, 2014 (respectivement, cercles noirs, bleus, rouges) et entre (b) $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] pour la saison printemps/été des mêmes années (respectivement, triangles noirs, bleus, rouges).

Figure 3.8. Evolution spatio-temporelle (a) d' $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) et (b) de [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les eaux côtières de la Guyane française pour la période du 17/07/14 au 16/01/15.

Figure 3.9. Distribution spatio-temporelle dans les eaux côtières de la Guyane française de (a) $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et (b) d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) pour la période du 17/07/14 au 16/01/15.

Figure 3.10. (a) Pluviométries mensuelles moyennes enregistrées à Cayenne (mm^{-1}) entre 2007 et 2014 (Source : NOAA). (b) Débit Mensuel moyen ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) du fleuve Mahury pour la période 2014-2015 (Source : DEAL, FLAG, Guyane).

Figure 3.11. Relations observées dans les eaux côtières de la Guyane française entre le débit instantané du fleuve Mahury ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et (a) $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}), (b) [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), (c) $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et (d) $S_{350-500}$ (nm^{-1}).

Figure 3.12. Relations observées entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) (a), [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) (b), $S_{275-295}$ (nm^{-1}) (c) et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) (d) durant les échantillonnages réalisées dans les eaux côtières de Guyane française au cours des missions à méso-échelle de 2010 (cercles noirs) et de 2012 (cercles bleus).

Figure 3.13. Relations observées entre $a_{\text{cdom}}(412)$ et [DOC] au cours des échantillonnages réalisés en Guyane française en 2010 (cercles noirs), 2012 (cercles bleus) et au cours du suivi 2014-2014 (cercles rouges).

Figure 3.14. Relations observées entre la salinité et $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), [DOC] (b), $S_{275-295}$ (c) et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (d) dans les eaux côtières Nord et Sud du Vietnam pour les missions de 2011 (cercles noirs) et de 2013 (cercles bleus), et de 2014 (Nord : cercles rouges ; Sud : triangles rouges).

Figure 3.15. Relation observée entre $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) et [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) pour les échantillons issus des échantillonnages réalisés entre 2010 et 2014 dans les eaux côtières du Vietnam. 2011(cercles noirs), 2013 (cercles bleus), 2014 Nord (cercles rouges), 2014 Sud (triangles rouges).

Figure 3.16. Diagramme en boîte représentant les gammes rencontrées dans chaque site atelier pour chaque paramètre, $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), [DOC] (b), $S_{275-295}$ (c), $a^*_{\text{cdom}}(412)$ (d).

Figure 3.17. Inter-comparaison des relations obtenues entre $a_{\text{cdom}}(412)$ (a), $a_{\text{cdom}}(355)$ (b) et les concentrations en DOC avec d'autres relations issues de la littérature obtenues dans divers milieux côtiers (Mannino et al., 2008 ; Del Castillo et al., 2008 ; Del Vecchio et Blough, 2004 ; Rochelle-Newall et Fisher, 2002).

Chapitre 4

Figure 4.1. Location of the stations sampled in the frame of this study. (a) French Guyana cruises in 2010 (triangle) and 2012 (cross). (b) VITEL cruises sampling stations within the Hai Phong bay and Red River Delta in Vietnam in 2011 (triangle) and 2013 (cross). (c) Stations biweekly visited along a coastal-offshore transect (circle) in the eastern English Channel or during short episodic cruises within coastal and estuarine waters of the English Channel (cross) in 2012 and 2013.

Figure 4.2. Relationships between salinity and a) $a_{\text{cdom}}(412)$, b) DOC, c) $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and d) $S_{275-295}$, for the French Guiana, Vietnam and eastern English Channel coastal waters.

Figure 4.3. $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC linear relationships (black lines) in (a) the eastern English Channel, (b) French Guiana, and (c) Vietnamese coastal waters. The red lines in (a), (b), and (c) delimit the 95% confidence intervals. The relationships at 355 nm in these three regions (eastern English Channel: $N = 68$, $r^2 = 0.77$, Vietnam: $N = 41$, $r^2 = 0.73$, French Guiana: $N = 49$, $r^2 = 0.79$) are compared with those reported in the literature for diverse coastal waters under the influence of river discharges in DOM (Middle Atlantic Bight (MAB), Chesapeake Bay (CB) and Delaware Bay (DB), (Del Vecchio and Blough, 2004; Mannino et al., 2008; Rochelle-Newall and Fisher 2002a).

Figure 4.4. a) Relationship between $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ for the development data set gathering data collected in French Guiana, Vietnamese and English Channel coastal waters. The same relationship is provided at 355 nm (b) for comparison with Fichot and Benner (Fichot and Benner, 2011).

Figure 4.5. Relationship between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ obtained for the development data set.

Figure 4.6. Relationship between $a_{\text{cdom}}(412)$ and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ in the three geographical areas investigated.

Figure 4.7. Scatter plots of the retrieved $a^*_{\text{cdom}}(412)$ values using (a) the general formulations in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method) and (b) Eq. 4.8 ($a_{\text{cdom}}(412)$ based method) as a function of the measured $a^*_{\text{cdom}}(412)$ values for the development data set. The solid lines represent the best linear fit and the dashed line represents the 20 % error lines.

Figure 4.8. Scatter plots of the DOC retrieved values from (a) regional $a_{\text{cdom}}(412)$ -DOC relationships (b) the $S_{275-295}$ based method, and (c) the $a_{\text{cdom}}(412)$ based method, as a function of the measured DOC values. The solid lines represent the best linear fit, and the dashed lines represent the 20 % error lines. The values of statistical indicators are provided in each panel.

Figure 4.9. $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC retrieved from the general formulations in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method, a), b)) and in Eq. 4.8 ($a_{\text{cdom}}(412)$ based method c), d) for the validation data set. Samples represented in green correspond to data with relatively high levels of Chla (see text). The solid lines represent the best linear fit, and the dashed lines represent the 20 % error lines.

Figure 4.10. $S_{275-295}$ retrieval obtained from a multi-linear combination of the MODIS marine reflectance (Fichot et al., 2013) applied to the Vietnamese and French Guiana samples.

Figure 4.11. MODIS DOC distribution in the eastern English Channel, Vietnamese and French Guiana coastal waters estimated from regional relationships (Figure 4.3), a_{cdom} -based generalized formulation (Eq. 4.8) and $S_{275-295}$ -based relationships (Eq. 4.6) with $S_{275-295}$ estimated from $a_{\text{cdom}}(412)$ (Eq. 4.7) or from the reflectance according to Fichot et al. (2013). $a_{\text{cdom}}(412)$ was computed from the MODIS reflectance using the recent algorithm by Loisel et al. (2014). Black pixels indicate invalid reflectance data or data out of the limits of applicability of the different approaches proposed (see text).

Figure 4.12. Relation observée entre la pente spectrale $S_{275-295}$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

Figure 4.13. Relation observée entre la pente spectrale $a_{\text{cdom}}(412)$ et $S_{275-295}$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

Figure 4.14. Relation observée entre la pente spectrale $a_{\text{cdom}}(412)$ et $a^*_{\text{cdom}}(412)$ pour les données nouvellement acquises en Guyane française (cercles rouges), au Vietnam (cercles bleus) et en Baie de Marseille (cercles verts). Les données sont confrontées à la relation obtenue par Vantrepotte et al., 2015 (courbe noire).

Figure 4.15. Valeurs d' $a^*_{\text{cdom}}(412)$ et de [DOC] obtenues avec la formulation basée sur $S_{275-295}$ (a, b) et la formulation basée sur $a_{\text{cdom}}(412)$ (c, d) (Vantrepotte et al., 2015). La droite plein représente la droite 1 :1 et les lignes discontinues un intervalle d'erreur de 20%.

Chapitre 5

Figure 5.1. Location of the sampling points considered in the frame of this study in the coastal waters of the eastern English Channel. Seawater collected for the incubations was collected at the nearest point of the coast S1 represented in red.

Figure 5.2. Kinetics of the means and standard deviations ($N = 3$) of Chla ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (a), $a_{\text{cdom}}(254)$ (m^{-1}) (b), [DOC] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) (c), $a_{\text{cdom}}(320)$ and $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}) (d), the $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ ratio (e) and the bacterial abundance ($\text{cells}.\mu\text{L}^{-1}$) (f) throughout the experiment. Black circles denote samples under light conditions and red circles the one placed in the dark. Under light, $a_{\text{cdom}}(254)$ and [DOC] increased linearly in time (respectively, $r^2 = 0.97^{**}$, $r^2 = 0.91^{**}$).

Figure 5.3. Relations between $a_{\text{cdom}}(254)$ (m^{-1} , a) and Chla ($\mu\text{g.L}^{-1}$, b) with DOC concentration ($[\text{DOC}]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Tanks under light (L1, L2, L3) and in dark (D1, D2, D3) show a strong correlation ($r^2 = 0.82^{**}$, $N = 79$, panel a) between $a_{\text{cdom}}(254)$ and $[\text{DOC}]$. Chla also exhibits a strong relation with $[\text{DOC}]$ in light condition ($r^2 = 0.63$, $N = 29$, panel b).

Figure 5.4. Relationships between $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1} , squares) and $a_{\text{cdom}}(320)$ (m^{-1} , circles) with DOC concentration ($[\text{DOC}]$, $\mu\text{mol.L}^{-1}$) on the averaged values under light (black) and dark (red) conditions. A significant relationship ($r^2 = 0.65^{**}$, $N = 31$) was observed between $a_{\text{cdom}}(320)$ and $[\text{DOC}]$. No significant relation was observed with $a_{\text{cdom}}(412)$.

Figure 5.5. Temporal evolution in of the relative difference between normalized spectra and the normalized CDOM reference spectrum absorption spectrum (250-700 nm). Spectra observed in dark are displayed on the panel a and under light on the b.

Figure 5.6. Temporal evolution of the spectral slope $S_{320-412}$ (nm^{-1}) (a) and (b) the $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ ratio in each condition throughout the experimental period for light (black circles) and dark (red circles) conditions.

Figure 5.7. Relationships between the band ratio $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ (a), the spectral slope $S_{320-412}$ (nm^{-1}) (b) and $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) in the experimental tanks under light conditions (black circles) and for the in situ data set collected in the frame of this study (green circles for English Channel samples during phytoplankton bloom). Lines represent the linear fit on the data, the results of the linear regression is displayed. Data from the SeaBASS data set considered to be potentially affected by an autochthonous production of DOM (i.e. Chla $> 5\mu\text{g.L}^{-1}$) are also represented in the panel a (red circles).

Figure 5.8. Relationship observed between $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1} , squares) and $a_{\text{cdom}}(320)$ (m^{-1} , circles) with $[\text{DOC}]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) for the in situ data collected in the eastern English Channel during bloom conditions.

Figure 5.9. Relationship between the $a_{\text{cdom}}(320)/a_{\text{cdom}}(412)$ band ratio and the relative difference between the estimated and the measured values of $a^*_{\text{cdom}}(412)$, $\Delta a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) for the experimental (black circles) and the in situ (green circles) data sets. Line represents the linear fit on the data, the results of the linear regression is displayed.

Figure 5.10. Scatter plots of the $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and $[\text{DOC}]$ values retrieved from the spectral slope $S_{275-295}(\text{nm}^{-1})$ the in situ samples of English Channel (circles) and the SeaBASS (squares) data sets) during periods of low (dark) and high chlorophyll a levels (red). These results were obtained with the original formulation of Vantrepotte et al (2015) (a, c) and with the corrected formulation (b, d). The solid line represents the

1:1 line and the values of statistical indicators are provided in each panel.

Chapitre 6

Figure 6.1. Cartographie des concentrations en DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) associée au panache amazonien obtenue à partir d'une climatologie mensuelle appliquée à l'archive MERIS (4km, 2002-2012). Les résultats ont été obtenus en appliquant la méthodologie de Vantrepotte et al. (2015) à des valeurs de $a_{\text{cdom}}(412)$ dérivées des valeurs de K_d (Loisel et al., 2014).

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1. *Principaux fluorophores identifiés dans les eaux marines (Coble et al., 1998 ; 2007).*

Chapitre 2

Tableau 2.1. *Synthèse des acquisitions d'échantillons réalisées lors des différentes missions dans le cadre de cette étude.*

Tableau 2.2. *Synthèse des acquisitions d'échantillons de CDOM, DOC et Chla aux cours des différentes missions s'étant déroulées entre 2005 et 2007 le long de la côte Est américaine.*

Tableau 2.3. *Tableau récapitulatif de l'ensemble des données composant le jeu de données externes utilisé dans le cadre de cette étude (N = 247).*

Tableau 2.4. *Provenance des échantillons sélectionnés pour la réalisation du test méthodologique.*

Chapitre 3

Tableau 3.1. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des échantillonnages réalisés entre 2012 et 2014 dans les eaux côtières de la Manche.*

Tableau 3.2. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des radiales et des campagnes à méso-échelle réalisés entre 2010 et 2015 dans les eaux côtières de Guyane française.*

Tableau 3.3. *Tableau synthétique des gammes de variations, moyennes et écart-types de chaque paramètre mesuré au cours des échantillonnages réalisés au cours des échantillonnages réalisés entre 2011 et 2014 dans les eaux côtières du Vietnam.*

Chapitre 4

Tableau 4.1. *Description of the development and validation (in bold) data sets.*

Tableau 4.2. *Mean, standard deviation, and range values of salinity, $a_{\text{cdom}}(412)$ (m^{-1}), $S_{275-295}$ (nm^{-1}), DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1} \text{m}^{-1}$) measurements in the French Guiana, eastern English Channel and Vietnamese coastal waters. N represents the number of samples.*

Tableau 4.3. *Statistics for $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and DOC retrievals using the regional $a_{\text{cdom}}(412)$ vs DOC relationships derived for each site investigated and the two proposed generalized formulations.*

Tableau 4.4. *Statistics (RMSD, MRAD and bias) for $a^*_{\text{cdom}}(412)$ ($\text{m}^2.\text{mmol}^{-1}$) and DOC ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) retrievals for the validation data set using the generalized formulations proposed in Eqs. 4.6 and 4.7 ($S_{275-295}$ based method) and Eq. 4.8 (a_{cdom} -based method). N indicates the total number of samples.*

Tableau 4.5. *Synthèse des acquisitions formant le jeu de données complémentaire.*

Tableau 4.6. *Statistiques obtenues pour chaque formulation généralisée sur les différents jeux de données.*

Chapitre 5

Tableau 5.1. *Spectral slope range of wavelength from the literature used for the several S calculations investigated.*

Tableau 5.2. *Results of the linear regression between the several spectral slope ranges and $a^*_{\text{cdom}}(412)$. Statistical significance on the 67 data is reported as either $N.S$ ($p > 0.05$), $*(0.05 > p > 0.01)$ or $**(p < 0.01)$.*

Annexes

Annexe 1

Annexe 1

Protocole de préparation des échantillons et mode opératoire de l'analyse de la concentration en carbone organique dissous

PROTOCOLS for Dissolved Organic Carbon Analysis

Prepared by: Antonio Mannino

General Notes:

Protocols do not exist for DOC analysis in Ocean Color protocol volumes

Sample collection protocol described for CDOM may be applicable

Scientific community has conducted extensive intercalibrations and accepted a seawater Consensus Reference Material (CRM).

1. Introduction

1.1 Importance to Ocean Color calibration and validation activities

Although dissolved organic carbon (DOC) represents <2% of the total carbon in the ocean, it comprises nearly all (>97%) of the organic carbon in the ocean. Because DOC represents an important component of the global carbon cycle, equivalent in magnitude to carbon in atmospheric CO₂, investigating the concentration, sources and removal of DOC within the ocean is essential to understanding the carbon cycle.

1.2 Applicability to open ocean (Case-1) waters

1.3 Applicability to coastal ocean (Case-2) waters

2. Instrumentation

2.1 Laboratory instrumentation

- Instrument types

1. High Temperature Combustion Oxidation (HTCO)

a. Direct injection of seawater into a high-temperature combustion furnace

1. Commercial or homemade combustion furnace with commercial Non- dispersive Infrared Detector (NDIR)

b. Sealed-tube combustion of dried seawater

1. CO₂ measured with a linear response capacitance manometer

2. Wet-Chemical oxidation (Persulfate oxidation)

1. NDIR

3. UV-Oxidation

- Infrared detectors to quantify CO₂ released from 3 types of oxidation processes

2.2 Field instrumentation

- Various filtration equipment

- Oil-free vacuum pump and tubing

- Filtration funnel, filter holder and clamp

- Filtration manifold

- Pre-combusted glass vials and filters

2.3 Instrument characterization

3. Calibration procedures

3.1 Traceability to national and international standards

- There is no national or international standard for seawater DOC. However, the scientific community has accepted the deep seawater Consensus Reference Material (CRM) distributed by the Hansell Laboratory, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), University of Miami (supported by the U.S. National Science Foundation). The seawater CRM is analyzed at several laboratories that provide consistently high quality results to reach a consensus DOC concentration. The CRM is distributed in sealed ampoules at no cost (except for shipping charges) to research laboratories. Low carbon reference water is also available and shipped with the seawater CRM. Laboratories with high-grade ultra-pure water systems equipped with ultraviolet lamps can produce low carbon water of equivalent quality.

3.2 Needed equipment inventory

- see manuals from manufacturers

3.3 Step-by-step procedure

3.4 Record keeping

4. Sample collection

4.1 Avoid contamination, degradation or perturbations

For detailed discussions on sample collection, preservation, and storage, see the following references: JGOFS Report No. 19, 1994; Norrman et al., 1993; Sharp et al., 1993; Tupas et al., 1994.

4.11 Case 1

Collect seawater samples in duplicate or triplicate directly from Niskin bottles into pre-combusted (450 °C for 6 hours minimum) glass sample bottles without filtration. To minimize contamination do not overflow sample bottles while filling. Wearing powder-free gloves is recommended but avoid contact with sample or any surface that will come in contact with sample. To avoid contamination during sample transfer, collect the total organic carbon (TOC) samples directly into autosampler vials. Fill vials to below the shoulder-level of the vials to prevent cracking of glass during freezing. Rinsing of sample containers with sample water may reduce artifacts due to DOC sorption to active sites on container surface. Samples should be stored frozen (-20°C) or can be preserved with 0.1% Hydrochloric Acid (ACS plus grade or better) and stored under refrigeration (4°C) or frozen. Filtration is necessary where particle loads yield significant quantities of particulate organic carbon (POC) - >2 $\mu\text{mol C L}^{-1}$.

4.12 Case 2

Samples must be filtered to remove particles. Filtration can be accomplished with in-line filters at the Niskin bottle or under a gentle vacuum (<5 in Hg; oil-free vacuum pump) in a clean laboratory setting. Filter samples directly into pre-combusted glass sample containers. Collect 2 or more replicate sample vials for each discrete sample. Positive pressure filtration (10 psi) using a thoroughly cleaned stainless steel pressure vessel with ultra high purity N₂ gas (99.999% minimum) has also been used to collect DOC samples. Glass filtration equipment

is recommended because it can be combusted to minimize contamination. Wearing powder-free gloves is recommended but avoid contact with sample or any surface that will come in contact with the sample. To minimize contamination do not overflow sample bottles while filling. Rinsing of sample containers with sample water may reduce artifacts due to DOC sorption to active sites on container surface. Plastic bottles (Teflon, polycarbonate, polypropylene or high-density polyethylene) may be used, though not recommended, for samples collected in coastal waters where DOC exceeds $150 \mu\text{mol C L}^{-1}$ as long as the bottles and caps (Teflon-lined or polypropylene) are cleaned with a basic detergent and acid, rinsed thoroughly with ultra-pure water, and oven-dried. There are several options for filters depending on the anticipated particle load: GF/F glass fiber filters (nominal $<0.7 \mu\text{m}$; pre-combusted in furnace at 450°C for 6 hours), $0.2 \mu\text{m}$ polycarbonate filters (e.g., Whatman Nuclepore, Osmonics Poretics, and Millipore Isopore), and $0.2 \mu\text{m}$ polyethersulfone filters (e.g., Pall Gelman Supor 200). The GF/F glass fiber filters are recommended because they can be rendered carbon-free by combustion in a muffle furnace. All non-combusted filters such as the polycarbonate (PC) and polyethersulfone (PES) filters can be cleaned (soaked in 10% hydrochloric acid and ultra-pure water) and rinsed with sample (50 to 100 mL) prior to use to reduce contamination. Evaluation of contamination from filtration process (including filters) is strongly encouraged. Samples should be stored frozen (-20°C) or can be preserved with 0.1% hydrochloric acid and stored under refrigeration (4°C) or frozen. Filtered samples may be stored on ice for short periods (<12 hours) if a freezer is not available, but acidification is recommended to minimize alteration of DOC from biological processes.

4.2 Required ancillary data

4.3 Step-by-step procedure

4.31 Case 1

Collect seawater samples directly from Niskin bottles into pre-combusted glass (450°C for 6 hours) glass sample bottles without filtration. To minimize contamination do not overflow sample bottles while filling. Wearing powder-free gloves is recommended but avoid contact with sample or any surface that will come in contact with sample. To avoid contamination during sample transfer, collect the total organic carbon (TOC) samples directly into autosampler vials. Rinsing of sample containers with sample water may reduce artifacts due to DOC sorption to active sites on container surface. Samples should be stored frozen (-20°C) or can be preserved with 0.1% Hydrochloric Acid (ACS plus grade or better) and stored under refrigeration (4°C) or frozen. Filtration is necessary where particle loads yield significant quantities of particulate organic carbon (POC) - $>2 \mu\text{mol C L}^{-1}$.

4.32 Case 2

Samples must be filtered to remove particles. Filtration can be accomplished with in-line filters at the Niskin bottle or under a gentle vacuum (<5 in Hg; oil-free vacuum pump) in a clean laboratory setting. Filter samples directly into pre-combusted glass sample containers. Collect 2 or more replicate sample vials for each discrete sample. Positive pressure filtration (10 psi) using a thoroughly cleaned stainless steel pressure vessel with ultra high purity N_2 gas (99.999% minimum) has also been used to collect DOC samples. Glass filtration equipment is recommended because it can be combusted to minimize contamination. Wearing powder-free gloves is recommended but avoid contact with sample or any surface that will come in contact with the sample. To minimize contamination do not overflow sample bottles while filling. Rinsing of sample containers with sample water may reduce artifacts due to DOC

sorption to active sites on container surface. Plastic bottles (Teflon, polycarbonate, polypropylene or high-density polyethylene) may be used, though not recommended, for samples collected in coastal waters where DOC exceeds $150 \mu\text{mol C L}^{-1}$ as long as the bottles and caps (Teflon-lined or polypropylene) are cleaned with a basic detergent and acid, rinsed thoroughly with ultra-pure water, and oven-dried. There are several options for filters depending on the anticipated particle load: GF/F glass fiber filters (nominal $<0.7 \mu\text{m}$; pre-combusted in furnace at 450°C for 6 hours), $0.2 \mu\text{m}$ polycarbonate filters (e.g., Whatman Nuclepore, Osmonics Poretics, and Millipore Isopore), and $0.2 \mu\text{m}$ polyethersulfone filters (e.g., Pall Gelman Supor 200). The GF/F glass fiber filters are recommended because they can be rendered carbon-free by combustion in a muffle furnace. All non-combusted filters such as the polycarbonate (PC) and polyethersulfone (PES) filters can be cleaned (soaked in 10% hydrochloric acid and ultra-pure water) and rinsed with sample (50 to 100 mL) prior to use to reduce contamination. Evaluation of contamination from filtration process (including filters) is strongly encouraged. Samples should be stored frozen (-20°C) or can be preserved with 0.1% hydrochloric acid and stored under refrigeration (4°C) or frozen. Filtered samples may be stored on ice for short periods (<12 hours) if a freezer is not available, but acidification is recommended to minimize alteration of DOC from biological processes.

4.4 Record keeping

5. Laboratory analysis and data pre-processing

5.1 Formulas used

Carbon content of KHP = 0.4705

$\text{DOC} = (\text{peak area of sample} - \text{blank peak area}) / \text{slope}$

5.2 Quality assurance procedures

Use ultra-pure (Type I; resistivity $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and ultraviolet oxidized water (e.g., Milli-Q Gradient, Nanopure Diamond UV, etc.) with total organic carbon $\leq 10 \mu\text{g C L}^{-1}$ for preparation of all solutions (acids, calibration standards), filling all containers used in the TOC analyzer, and final rinsing of cleaned glassware and other materials. Water purification systems require diligent system maintenance to ensure high quality laboratory water with low DOC. A well-maintained water system can yield TOC peak area responses equivalent to that of instrument blanks. Several manufacturers equip ultra-pure water systems with TOC monitors that provide an indication of the carbon content of the water.

5.3 Step-by-step procedure

The focus here is on the most prevalent instrumentation used by the scientific community to quantify DOC in seawater – Shimadzu HTOC TOC analyzers. This does not represent an endorsement of the instrument or manufacturer but rather is a practical approach to the problem of providing a consistent set of protocols for NASA ocean biology and biogeochemistry validation and other research activities. The protocols described in this document can be applied to other instruments. For additional details, the analyst is referred to JGOFS Report No. 19 (1994) and Sharp et al. (2002).

Shimadzu TOC instruments

Turn on instrument and start-up software.

Check gas flow (200 kPa total air flow), set carrier gas flow to 130 mL/min for standard sensitivity catalyst (150 mL/min for TOC/TN analysis).

Carrier gas must be hydrocarbon free (UHP-zero grade or better; 99.9995% air with <0.05 ppm total hydrocarbons).

Replace rinse water and dilution water with fresh ultra-pure water daily.

Replace 2M HCl from sealed bottle with fresh solution made from concentrated HCl (ACS plus grade or better), prepare in fume hood, use gloves and goggles – add acid to water.

For instruments equipped with IC chamber, replace 25% phosphoric acid solution with fresh solution made from 85% high purity phosphoric acid (e.g., Aldrich), prepare in fume hood, use gloves and goggles – add acid to water. Phosphoric acid is not required for DOC analysis.

Check water levels in humidifier water bottle and drain pot, fill if necessary.

Replace halogen scrubber when copper wool turns gray/black.

Replace soda lime container if needed (once per year).

Replace combustion tube/platinum catalyst assembly as needed.

Turn off furnace and allow to cool to room temperature before turning off power.

Air must continue to flow until furnace cools – use auto shutdown.

Disconnect combustion tube and remove from furnace. Quartz combustion tubes and standard sensitivity catalyst may be cleaned and reused several times. After removing the contents, the tubes can be cleaned by rinsing with ultra-pure water, soaking overnight with 10% HCl followed by copious ultra-pure water rinses. The catalyst beads should be rinsed with ultra-pure water, multiple rinses with 10% HCl, followed by multiple rinses with ultra-pure water. Discard combustion tubes with cracks or with excessive encrustation of salts. Properly dispose of catalyst beads once the beads begin to crumble.

Prepare another combustion tube: Use new or cleaned quartz combustion tube, while wearing gloves place platinum screens at bottom of tube, add quartz wool, dispense standard sensitivity platinum catalyst from bottle directly into the combustion tube (see manual for details). Some practitioners have suggested adding platinum gauze spheres (5 spheres can be homemade from a single sheet of 1.7 gram platinum gauze available from Sigma-Aldrich) to the top of the catalyst bed as a trap for salts to prevent clogging downstream of the instrument flow path. A salt ball filter can also be attached to the flow path to protect the gold-coated NDIR detector cell from damage caused by salt aerosols and other nano-particles that pass through the 0.2 μm final filter.

Place combustion tube into furnace and connect at top and bottom (see manual).

Check flow path to ensure there are no air leaks.

Instrument should be set for NPOC (non-purgeable organic carbon) analysis to quantify DOC.

Inject acidified ultra-pure water blanks (50 to 100 injections) to ensure that instrument blanks are sufficiently low (<8 $\mu\text{mol C L}^{-1}$; estimated without subtraction of blank peak area response).

Condition instrument with 10 seawater injections.

Run calibration curves with a minimum of 4 concentration standards per analysis.

- For DOC analysis, prepare solutions of potassium hydrogen phthalate (KHP) with ultra-pure UV-oxidized water ranging in concentration from 40-300 $\mu\text{mol C L}^{-1}$, depending on anticipated range of sample DOC. For samples with broad DOC range, it would be advantageous to prepare a low and a high DOC standard curve (e.g., 30-150 and 50-

300 $\mu\text{mol C L}^{-1}$). Another compound such as glucose can be used as an evaluation standard.

- Weigh standard and transfer into class A volumetric flask to make a stock solution.
- Prepare calibration standards in class A volumetric flasks from stock solution using calibrated pipettes.
- For standards stored in vials for analysis on subsequent days, add one drop of 2M HCl and store in refrigerator to prevent degradation of carbon.
- Transfer calibration standard from flasks into autosampler vials with open-top teflon-lined septa closures.
- The TOC-V class of instruments are capable of diluting a working calibration standard (e.g. 300 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ solution) to generate a 4-point calibration curve (75, 100, 150, 300 $\mu\text{mol C L}^{-1}$). This process typically yields a calibration curve with an R^2 value >0.999 .

Setup software for the appropriate calibration curves include a zero concentration standard (ultra-pure water). Injection volumes of 100 to 150 μL are appropriate for the standard sensitivity catalyst. Select 1% HCl addition and sparge setting of 1 minute. Select an appropriate number of injections per sample (e.g., 3 of 7 or 3 of 5) that must meet the instrument precision criteria such as a standard deviation of ≤ 0.05 and percent coefficient of variation (%CV) of $<2\%$ for 3 of the sample injections.

- Calculate calibration curve to account for instrument blank.
 - Instrument blank refers to inherent carbon present within instrument system (primarily the combustion tube/standard sensitivity catalyst assembly) and potentially the ultra-pure water (see Benner and Strom, 1993 and Sharp et al. 2002 for detailed discussions on the topic).
 - The instrument carbon blank can be determined by routing water from the ultra-pure water trap (when water trap is filled with water), typically port 8 on the 8-port valve to sampling port 1. This water accumulates from the water vapor that condenses upon exiting the combustion tube. Results for the instrument blank can be equivalent to TOC analysis of laboratory ultra-pure water injections if the water purification system is properly maintained.
 - If the instrument blank response is equivalent to the average response of the ultra-pure water injections then subtract the average peak area of ultra-pure water blanks from the zero concentration standard and all other standards.
 - Perform linear regression analysis on blank-subtracted calibration standards – force the regression line through the origin (peak area on the y-axis and DOC concentration on the x-axis). Calibration curves should have an $R^2 > 0.999$. The slope (response factor) is used to quantify DOC from the peak areas of the seawater samples.

Analyze the Deep-Seawater consensus reference material (CRM; Hansell laboratory, RSMAS, University of Miami) to confirm that instrument, instrument blanks and calibration curves provide accurate TOC and TN measurements.

- Wipe neck of CRM ampoules with dry lint-free tissue or moistened with isopropanol, crack open ampoules and transfer contents into clean (pre-combusted) autosampler vials. Use a clean transfer method such as pre-combusted glass Pasteur pipets.
- Precede the CRM sample with ultra-pure water to condition TOC-V system.
- The DOC value for the seawater CRM should be within $\pm 5\%$ and ideally within $\pm 2\%$ of the consensus value. If not, analyze another CRM sample and/or acidified ultra-pure

water until an acceptable DOC concentration is achieved; otherwise, repeat the entire process with new KHP stock and calibration standards. The purported precision of the instrument is on the order of $\pm 2\%$.

Once the measured CRM value is within the expected range, prepare a batch of samples.

- Approximately 80-120 seawater samples can be analyzed on a freshly prepared catalyst tube depending on the amount of salt content injected. Typical injection volumes range from 100-120 μL .
- Limit each analysis batch to 30-50 seawater samples.
- Thaw samples in warm water. Unfiltered seawater samples (case 1) should be sonicated for 15 minutes to break up particle clumps. Vigorously mix each vial to ensure a homogenous sample.
- Place sample vials into autosampler.
- Always begin and end a sample batch with an ultra-pure water blank. A bottle of ultra-pure water can be connected to sample port 1 (designated as vial zero in the instrument software) to provide sufficient volume for many ultra-pure water injections.
- Include a KHP or glucose carbon standard (check standards) at the beginning and end of a sample batch and between every 6 to 8 seawater samples. Standards with carbon content in the mid-range of the calibration curve are ideal for this. Check standards are used to confirm that the instrument response is consistent throughout the analysis. The measured concentration of the check standards should be within $\pm 3\%$ of the actual concentration.
- Include ultra-pure water blanks between every 3 to 4 seawater samples.
- Duplicate samples should be spaced apart (within the same batch and run in separate batches) to truly measure analytical variability.
- Analyzing another calibration curve at the end of the sample batch is recommended.
- Determine instrument carbon blank.
 - 1) Calculate the daily average peak area for the low carbon CRM and the laboratory ultra-pure water samples distributed throughout the sample batch.
 - 2) Inject sufficient ultra-pure water blanks to nearly fill the ultra-pure water trap on the Shimadzu instrument and connect the tubing from this water trap (port 8) to the injection sample port (port 1 which corresponds to vial zero) to analyze the carbon content of the purified water. Use the measurement from this analysis as the instrument blank or use it to verify the value of the instrument blank from the laboratory ultra-pure water injections.
- When the peak areas for the blanks drift significantly (e.g., $>25\%$), the blank area applied to estimate sample DOC should be linearly interpolated for those samples. However, sharp increases in the blank peak areas (e.g., doubling compared to daily mean peak area) may result from excessive salt build up and degradation of the catalyst beads within the combustion tube. At this point, the combustion tube/catalyst assembly should be replaced.
- Use standards within batch to track changes in the carbon slopes (peak area per unit DOC). The carbon slope estimated from the KHP check standards may shift gradually but should not fluctuate rapidly.
- Calculate revised slopes using peak area counts from KHP check standards. In the event the slope drifts by $>3\%$ for several check standards, check to see whether changes in the blank area counts may be causing this. Apply an adjusted blank area subtraction to these check standards and re-evaluate the carbon slope. Linearly interpolated slopes can be applied to

quantify DOC for samples analyzed between shifts in the slope. Duplicate samples should be analyzed with a new calibration curve when a significant shift in the carbon calibration slope is detected.

- To quantify DOC concentration, subtract the blank peak area (instrument blank or ultra-pure water if equivalent) from the seawater sample peak area and use the appropriate slope to quantify sample DOC.

$$\text{DOC} = (\text{peak area of sample} - \text{blank peak area}) / \text{slope}$$

However, if the DOC response for the ultra-pure water injections is higher than the instrument blank then the blank correction must be adjusted by adding back the carbon content of the ultra-pure water injections to the sample.

- No correction is necessary for dilution of sample with 1% HCl because calibration standards were diluted by the same amount as seawater samples.
- Review the results for each sample to determine whether the %CV of the software-selected 3 injections is within 2% for DOC. If not, document this.
- The reproducibility of the DOC results should be verified with a subset of replicate samples analyzed non-consecutively, on different days, and with different calibration curves and catalyst beds. The %CV of duplicate or triplicate analyses should be within $\pm 5\text{-}6\%$ and ideally within $\pm 2\%$.

Total dissolved nitrogen (TDN) can also be measured simultaneously with TOC instruments interfaced with a TNM module by following the same procedure as DOC analysis. Potassium nitrate (KNO_3) is the manufacturer-recommended standard to quantify nitrogen content. The instrument precision in the TDN measurement is ideally $\leq 3\%$ with a %CV of duplicate or triplicate analyses of $\pm 5\text{-}10\%$. Dissolved organic nitrogen content can be estimated as the difference between TDN and the sum of the inorganic nitrogen components of seawater (nitrate, nitrite and ammonium).

5.4 Record keeping

Maintain records of all calibration curves, water blanks, CRM, and sample analysis. Evaluate drifts in blank peak areas and slopes from calibration curves.

6. Data products

6.1 Derivation of all data products

6.2 Reporting practices (including precision)

The following information should be reported:

DOC concentration of each sample with an estimated relative uncertainty.

Average DOC concentration and standard deviation of the CRM.

Average and standard deviation of DOC concentration for ultra-pure water blanks and instrument blank.

Range and average %CV of replicate sample analysis.

7. Uncertainties

see detailed protocol

Absolute uncertainties for DOC cannot be determined when quantifying a complex mixture of compounds because of differences in catalytic combustion oxidative responses of carbon calibration standards (KHP or glucose) compared to natural seawater samples. Diligent analysis of the CRM provides a way to constrain the relative uncertainty of DOC measurements. However, the CRM is not necessarily representative of the chemical composition of DOC found in coastal regions, where terrestrial organic matter may contribute significant amounts of carbon to DOC, or within a phytoplankton bloom where higher protein and lipid content may be present.

7.1 Method validation

7.2 Performance metrics

Average DOC concentration and standard deviation of the CRM.

Average and standard deviation of DOC concentration for ultra-pure water blanks and instrument blank.

Range and average %CV of replicate sample analysis.

8. Protocol status

8.1 Case-1 or Case-2 issues

8.2 Important features with respect to alternative protocols

8.3 Future directions for research

References:

- Benner, R. and M. Strom. 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar. Chem.* 41: 153-60.
- JGOFS. Chapter 16. Determination of Dissolved Organic Carbon by a High Temperature Combustion/Direct Injection Technique. Edited by A.H. Knap, pp. 127-143. JGOFS Report No. 19.
- Mitchell, B.G., et al. 2000. Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples, pp. 125-153. In: Fargion G.S. and Mueller J.L. (eds), *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation*. NASA/TM-2000-209966.
- Mitchell, B.G., M. Kahru, J. Wieland and M. Stramska. 2003. Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples, pp. 39-64. In: Mueller J.L., G.S. Fargion and C.R. McClain (eds), *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation*. NASA/TM-2003-211621/Rev4-Vol.IV.
- Norrman, B. 1993. Filtration of water samples for DOC studies. *Mar. Chem.* 41: 239-242.
- Peltzer, E.T., B. Fry, P.H. Doering, J.H. McKenna, B. Norrman and U.L. Zweifel. 1996. A comparison of methods for the measurement of dissolved organic carbon in natural waters.
- Sharp, J.H., C.A. Carlson, E.T. Peltzer, D.M. Castle-Ward, K.B. Savidge and K.R. Rinker. 2002. Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and preliminary use of DOC reference materials. *Mar. Chem.* 77: 239-253.
- Sharp, J.H., E.T. Peltzer, M.J. Alperin, G. Cauwet, J.W. Farrington, B. Fry, D.M. Karl, J.H. Martin, A. Spitzy, S. Tugrul and C.A. Carlson. 1993. Procedures subgroup report. *Mar. Chem.* 41: 37-49.

Tupas, L.M., B.N. Popp and D.M. Karl. 1994. Dissolved organic carbon in oligotrophic waters: experiments on sample preservation, storage and analysis. *Mar. Chem.* 45: 207-216.

Annexe2

Annexe2

Protocole de préparation des échantillons et d'analyse des propriétés optiques de la CDOM

Methods for the Collection and Measurement of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) and Dissolved Organic Carbon (DOC)

Reference for DOC and CDOM methods:

Mannino, A., M. E. Russ, and S. B. Hooker (2008), Algorithm development and validation for satellite-derived distributions of DOC and CDOM in the U.S. Middle Atlantic Bight, J. Geophys. Res., 113, C07051, doi:10.1029/2007JC004493.

Samples for determination of CDOM spectral absorption coefficients are stored under refrigeration. In the laboratory, CDOM samples are warmed to room temperature and filtered through 0.2 μm Whatman Nuclepore polycarbonate filters or Gelman Supor (polyethersulfone) filters prior to analysis (Mitchell et al. 2000). Filtration of CDOM samples through GF/F filters is necessary for coastal ocean waters due to the high particle load that quickly clog Nuclepore and Supor filters. Absorption spectra of CDOM are measured using a Cary 100 UV-Visible scanning spectrophotometer (250-800 nm) with UV oxidized Milli-Q water as the blank and reference (Mitchell et al. 2003). Instrument scan settings were as follows: 250–800 nm wavelength scan range, 1 nm data interval, 100 nm min⁻¹ scan rate, and 4 nm slit width. The instrument noise for reference baselines of air-to-air and ultrapure water spectral scans was within ± 0.0005 absorbance units. Spectral absorption coefficients are determined after subtracting the raw absorption measurements with field filtration blanks of UV-oxidized Milli-Q and a null point value an average of absorbance for 695-700nm (modified from Mitchell et al. 2000; 2003). Where absorption spectra of filtration blanks are within the level of instrument noise, additional corrections are not necessary. Instrument performance tests (wavelength accuracy and reproducibility, photometric noise, and baseline flatness) were conducted each day prior to analysis. Furthermore, National Institute of Standards and Technology (NIST)-traceable calibration standards (Holmium oxide filter for wavelength accuracy and Spectronics standards, Thermo Electron Corporation, to

evaluate stray light, wavelength accuracy, and photometric performance) were also used to verify instrument performance. The uncertainty associated with CDOM spectral absorption coefficients at an instrument noise level $<0.0046 \text{ m}^{-1}$ was on the order of 0.023 to 0.039 m^{-1} and based on the summation of the instrument manufacturer's guaranteed specifications for photometric accuracy, stability and noise. Repeat scans of seawater subsamples, replicate subsamples, and Niskin versus peristaltic pump samples yielded a coefficient of variation of typically $<\pm 3\%$. The CDOM spectral slope is determined by fitting a single-exponential non-linear curve to the measured curve from 300-600nm [$a(\lambda)=a(\lambda_0)e^{-S(\lambda-\lambda_0)}$, where $a(\lambda)$ and $a(\lambda_0)$ represent the absorption coefficients at wavelength λ and reference wavelength λ_0]. CDOM absorption coefficients, $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$, and the spectral slope coefficient (S), a parameter that quantifies the exponential absorption decrease with increasing wavelength, have been shown to vary with type and source of CDOM. The CDOM spectral slopes derived from this non-linear curve fit are insensitive to a_{CDOM} from higher wavelengths; i.e., equation affords greater weight to a_{CDOM} values in the ultraviolet and blue spectral regions where signal-to-noise is highest.

- Benner, R. and M. Strom. 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar. Chem.* 41: 153-60.
- Blough, N.V. and R. Del Vecchio. 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment, pp. 509-546. In: Hansell D.A. and Carlson C.A. (eds), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press.
- Mitchell, B.G., et al. 2000. Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples, pp. 125-153. In: Fargion G.S. and Mueller J.L. (eds), *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation*. NASA/TM-2000-209966.

- Mitchell, B.G., M. Kahru, J. Wieland and M. Stramska. 2003. Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples, pp. 39-64. In: Mueller J.L., G.S. Fargion and C.R. McClain (eds), Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation. NASA/TM-2003-211621/Rev4-Vol.IV.
- Sharp, J.H., C.A. Carlson, E.T. Peltzer, D.M. Castle-Ward, K.B. Savidge and K.R. Rinker. 2002. Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and preliminary use of DOC reference materials. Mar. Chem. 77: 239-253.

Annexe 3

Annexe 3

Contribution scientifique

CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation.

Vincent Vantrepotte,^{1,2,*} François-Pierre Danhiez,¹ Hubert Loisel,^{1,3,4} Sylvain Ouillon,^{3,4} Xavier Mériaux,¹ Arnaud Cauvin,¹ and David Dessailly¹.

¹ Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG), Université du Littoral Côte d'Opale, 28 avenue Foch, BP 80, 62930 Wimereux, France

² CNRS Guyane, USR 3456, 2 av. Charlery, 97300 Cayenne, France

³ Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Université de Toulouse, UPS (OMP), UMR 5566 LEGOS, 14 av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁴ Space Technology Institute (STI), Vietnam Academy of Science & Technology (VAST), 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi, Vietnam

*vincent.vantrepotte@univ-littoral.fr

Abstract: Increasing our knowledge on dissolved organic carbon (DOC) spatio-temporal distribution in the coastal ocean represents a crucial challenge for better understanding the role of these ecosystems in the global oceanic carbon cycle. The assessment of DOC concentration from the absorption properties of the colored part of the dissolved organic matter (a_{cdom}) was investigated from an extensive data set covering a variety of coastal environments. Our results confirmed that variation in the $a_{\text{cdom}}(412)$ to DOC ratio ($a^*_{\text{cdom}}(412)$) can be depicted from the CDOM spectral slope in the UV domain ($S_{275-295}$). They also evidenced that regional first order variation in both $a^*_{\text{cdom}}(412)$ and $S_{275-295}$ are highly correlated to variation in $a_{\text{cdom}}(412)$. From these observations, generalized relationships for estimating $a^*_{\text{cdom}}(412)$ from $S_{275-295}$ or $a_{\text{cdom}}(412)$ were parameterized from our development sites ($N = 158$; English Channel, French Guiana, Hai Phong Bay) and tested against an independent data set covering others coastal regions ($N = 223$; French Polynesia, Rhone River estuary, Gulf of Maine, Chesapeake Bay, Southern Middle Atlantic Bight) demonstrating the possibility to derive DOC estimates from *in situ* CDOM optical properties with an average accuracy of ~16% over very contrasted coastal environments (with DOC ranging from 50 to 250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). The applicability of these generalized approaches was evaluated in the context of ocean color remote sensing observation emphasizing the limits of $S_{275-295}$ -based formulations and the potential for a_{cdom} -based approaches to represent a compelling alternative for assessing synoptic DOC distribution.

©2015 Optical Society of America

OCIS codes: (010.4450) Oceanic optics; (010.1690) Color; (010.1030) Absorption.

References and links

1. N. R. Bates and D. A. Hansell, "A high resolution study of surface layer hydrographic and biogeochemical properties between Cheasapeake Bay and Bermuda," *Mar. Chem.* **67**(1-2), 1–16 (1999).
2. J. I. Hedges, "Why dissolved organic matter," in *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, D. A. Hansell and C. A. Carlson, ed. (Academic, 2002).
3. W. Ludwig, J. L. Probst, and S. Kempe, "Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion," *Global Biogeochem. Cycles* **10**(1), 23–41 (1996).
4. C. T. A. Chen and A. V. Borges, "Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO_2 ," *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **56**(8-10), 578–590 (2009).

Résumé:

A l'heure actuelle le rôle des zones côtières dans le cycle global du carbone est encore relativement mal documenté. Ceci est lié à la forte hétérogénéité et au fort dynamisme de ces zones au sein desquelles de nombreux processus physiques et biologiques interagissent les uns sur les stocks et flux de carbone. Le carbone organique dissous (DOC) est un élément essentiel à la compréhension du cycle du carbone océanique, notamment dans les zones côtières où il peut représenter jusqu'à 90 % du carbone organique total. Compte tenu des nombreuses incertitudes qui résident encore sur la dynamique de cette matière carbonée, l'objectif général de cette thèse visait à améliorer les connaissances sur la distribution du DOC au niveau de ces interfaces "continent/océan" en s'appuyant sur les propriétés optiques de la fraction colorée de ce DOC, la matière organique dissoute (CDOM). Pour cela, des échantillonnages ont été réalisés entre 2010 et 2015 dans trois sites côtiers fortement contrastés (Manche orientale, Guyane française, Vietnam) et ont permis de: (i) caractériser la dynamique de la CDOM et du DOC et d'identifier une forte hétérogénéité de la relation entre ces deux paramètres au sein de ces sites côtiers aux caractéristiques contrastées, (ii) de proposer une relation novatrice applicable à la télédétection "couleur de l'eau" permettant de dériver les concentrations en DOC à partir des propriétés optiques de la CDOM potentiellement généralisable dans des sites côtiers dominés par les apports terrigènes. Dans un second temps, des études en milieu contrôlé (45 jours) couplées à un suivi de terrain (2012-2014) ont été effectuées afin de caractériser spécifiquement la cinétique et l'impact d'une production biologique de matière organique dissoute sur les relations entre CDOM et DOC. Elles ont permis d'identifier un marquage optique (i.e. $S_{320-412}$) de cette production autochtone de MOD lors de l'efflorescence printanière de *Phaeocystis.globosa* caractéristique des eaux côtières de la Manche et de proposer une approche pour estimer les contenus en DOC depuis les propriétés optiques du CDOM dans de telles situations de production marine de matière organique dissoute.

Mots-clés : matière organique dissoute colorée, cycle du carbone, carbone organique dissous, télédétection, phytoplancton.

Abstract:

The coastal ocean represents an important component of the global carbon cycle however its participation to the overall carbon flux is currently not well constrained.. Information on DOC stock and its variability in the coastal ocean is however still very scarce and this represents a strong limitation to our current understanding of the exact role of these ecosystems in the oceanic carbon cycle. In this context, the general aims of this study was to get more insights on dissolved organic carbon dynamics in the coastal ocean through the optical properties of dissolved organic matter (CDOM) that present the advantage to be easily measured from in situ or satellite observations. In practice, *in situ* data gathered during several sampling cruises conducted in three contrasted continental margins (eastern English Channel, French Guiana, Vietnam) have allowed: (i) the characterization of the strong regional discrepancies in the CDOM-DOC relationships between the three coastal sites investigated, (ii) the possible use of a generalized parameterization to retrieve DOC concentrations from CDOM optical properties (estimated in situ or from ocean color remote sensing) over a large range of coastal sites dominated by terrestrial input of DOM. A further objective of this work was to investigate the impact on DOM dynamics of the phytoplankton bloom event of *Phaeocystis.globosa* known to affect the coastal waters of the eastern English Channel during the spring period. In practice, this DOM production was investigated during a 45 days mesocosm experiment coupled to field survey data (2012-2014) leading to the identification of an optical marker of this marine CDOM production (i.e. $S_{320-412}$). We further demonstrated that this optical parameter provides useful information to enhance our ability to retrieve DOC from CDOM optical properties in a context of an algal bloom event.

Keywords : Colored dissolved organic matter, carbon cycle, dissolved organic carbon, remote sensing, phytoplankton